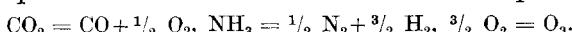


RÉSUMÉ.

Nous avons mesuré l'énergie réellement consommée dans un effluveur en nous servant de la méthode calorimétrique, celle-ci ne comportant pas les causes d'erreurs qui peuvent affecter les procédés purement électriques.

Le facteur de puissance k a été déduit de cette énergie et des valeurs mesurées de la tension et de l'intensité du courant traversant l'effluveur. Pour les gaz étudiés: A , H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 , NH_3 , ce facteur a varié de 0,12 pour l'argon à 0,37 pour l'ammoniac.

Par les méthodes décrites dans le mémoire, on a mesuré les rendements énergétiques relatifs à 3 transformations chimiques:



Rapportés aux rendements calculés à partir des chaleurs de ces réactions, ces rendements énergétiques sont très faibles; mais selon les conclusions de publications antérieures, un rendement énergétique théorique doit être établi en prenant en considération, non pas seulement une chaleur de réaction, mais les processus initiaux déclenchés par les décharges électriques.

Nous tenons à remercier très vivement la «*Fondation pour bourses dans le domaine de la Chimie*» dont l'appui a permis à l'un de nous (*V. S.*) de se consacrer à ces recherches.

Notre reconnaissance va aussi à l'«*Aluminium-Fonds*», Neuhausen, dont les subventions nous ont été utiles pour l'acquisition de divers instruments électriques nécessaires à nos mesures.

Laboratoires de Chimie technique,
théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

272. Zur Kenntnis der Triterpene.

144. Mitteilung¹⁾.

Zur Konstitution des Äscigenins

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

(3. IX. 49.)

Über die Konstitution des Äscigenins, des Sapogenins aus den Samen der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum* L.) war wenig Sichereres bekannt, obwohl es sich um eine leicht zugängliche und schon lange bekannte²⁾ Verbindung handelt. Die ungünstigen Eigenchaften des Äscigenins selbst und mancher seiner Derivate, welche oft beim Trocknen hartnäckig Lösungsmittel zurückhalten, sind

¹⁾ 143. Mitt. Helv. **32**, 1911 (1949).

²⁾ Schon *F. Rochleder*, J. pr. [2] **101**, 415 (1867), hat ziemlich reines Äscigenin in den Händen gehabt.

Ursachen vieler sich widersprechender Ergebnisse gewesen, die einer erfolgreichen Konstitutionsermittlung hinderlich waren.

Das Äscigenin wurde auch in unserem Laboratorium bearbeitet¹⁾. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung hat man in Anlehnung an die von *A. Winterstein*²⁾ vorgeschlagene Formel $C_{35}H_{58}O_7$ geschlossen, dass das Äscigenin die Formel $C_{35}H_{56}O_6$ besitze und ein pentacyclisches, einfach ungesättigtes Pentaoy-keton mit einer äusserst reaktionsträgen Carbonyl-Gruppe darstelle. Da schon früher³⁾ bei der Dehydrierung des Äscigenins das für die Polyterpene charakteristische 1,2,7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalin) erhalten worden war, nahm man an, dass es sich beim Äscigenin um ein ungewöhnliches Polyterpenoid mit 35 Kohlenstoffatomen handle.

In unveröffentlichten Versuchen stellten später *W. Janett* und *W. Hofer*⁴⁾ fest, dass das Äscigenin durch längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure eine Verbindung $C_{30}H_{48}O_5$ liefert, welche ein Penta-acetat $C_{40}H_{58}O_{10}$ gibt⁵⁾. Diese Verbindung sollte aus dem Äscigenin durch Abspaltung eines 5 Kohlenstoffatome enthaltenden Spaltstückes entstehen⁶⁾. Nachdem es trotz eifrigem Suchens nicht gelungen ist, dieses Spaltstück zu fassen, stellt sich die Frage, ob das Äscigenin überhaupt eine Formel mit 35 Kohlenstoffatomen besitze. Tatsächlich lassen sich praktisch alle in unserem Laboratorium früher erhaltenen Analysenwerte auf Grund einer Formel $C_{30}H_{48}O_5$ (oder evtl. $C_{30}H_{50}O_5$) ebensogut interpretieren, wie auf Grund der früher angenommenen Formel $C_{35}H_{56}O_6$.

Um eine Entscheidung zwischen den Formeln mit 30 und 35 Kohlenstoffatomen treffen zu können, wurde sehr sorgfältig das Molekulargewicht von Äscigenin-acetat in Benzol-Lösung ebullioskopisch bestimmt. Es wurde dabei als Mittelwert von 17 Bestimmungen ein Molekulargewicht von 658 ± 6 gefunden, was mit der Bruttoformel $C_{38}H_{56}O_9$ (Mol.-Gew. 656,8) bzw. $C_{38}H_{58}O_9$ (Mol.-Gew. 658,8), welche dem Tetra-acetat einer Verbindung $C_{30}H_{48}O_5$ bzw. $C_{30}H_{50}O_5$ entspricht, im guten Einklang steht. Die Formel $C_{45}H_{66}O_{11}$ (Mol.-Gew. 782,9), die früher auf Grund der Formel $C_{35}H_{56}O_6$ für Äscigenin angenommen wurde, ist dagegen vollständig ausgeschlossen.

¹⁾ *L. Ruzicka, W. Janett und E. Rey*, *Helv.* **25**, 1665 (1942); dort befindet sich auch eine Zusammenstellung der älteren Literatur.

²⁾ *Z. physiol. Ch.* **199**, 27 (1931). Das Molekulargewicht wurde durch Brombestimmung an einem Monobrom-Derivat abgeleitet.

³⁾ *L. Ruzicka und A. G. van Veen*, *Z. physiol. Ch.* **184**, 75 (1929); *L. Ruzicka* und Mitarbeiter *Helv.* **15**, 455 (1932).

⁴⁾ *W. Hofer*, *Diss. E. T. H. Zürich* 1948 (erscheint demnächst im Druck).

⁵⁾ Diese Verbindung ist unter dem Namen Iso-äscigenin in der nachstehenden Mitteilung beschrieben.

⁶⁾ *A. Winterstein*, *Z. physiol. Ch.* **199**, 34 (1931), glaubte ein solches Spaltstück in der Tiglinsäure gefunden zu haben, die er in kleiner Menge beim Kochen von (wahrscheinlich nicht ganz reinem) Äscigenin mit Salzsäure erhielt.

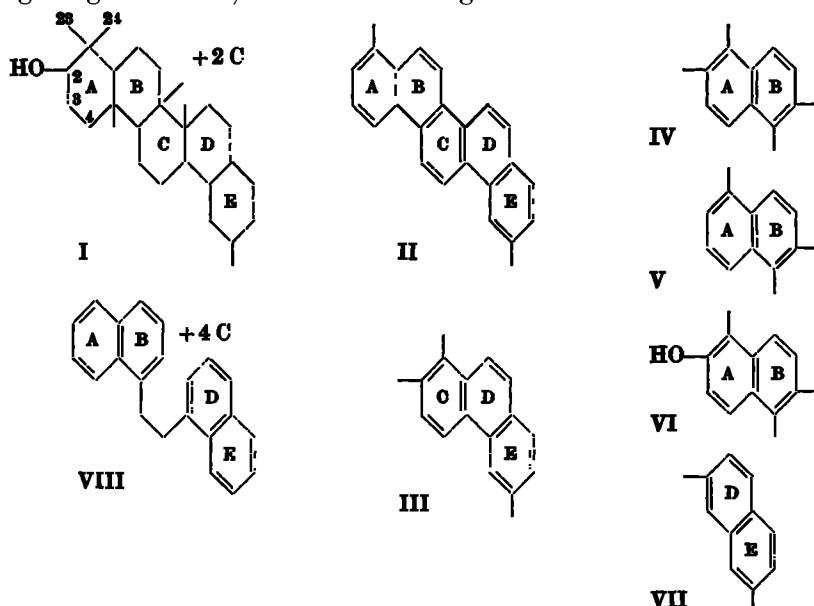
Kohlenstoff-Gerüst. Dehydrierung. Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung liess vermuten, dass das Äscigenin eine normale Triterpenverbindung ist. Um weitere Stützen für diese Annahme zu gewinnen, hat man die Dehydrierung des Äscigenins mit Selen eingehender untersucht. Es konnten dabei folgende für die Triterpene charakteristische Dehydrierungsprodukte mit Sicherheit nachgewiesen werden:

1. 1,8-Dimethyl-picen (II);
2. 1,2,6-Trimethyl-phenanthren (III);
3. 1,2,5,6-Tetramethyl-naphtalin (IV);
4. 1,2,5-Trimethyl-naphtalin (V);
5. 6-Oxy-1,2,5-trimethyl-naphtalin (VI);
6. 2,7-Dimethyl-naphtalin (VII);
7. ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{26}$ (VIII)

(wahrscheinlich ein Dinaphthyl-äthan-Derivat).

Das 1,2,7-Trimethyl-naphtalin liess sich dagegen unter den Dehydrierungsprodukten nicht mit Sicherheit nachweisen.

Aus der Bildung der erwähnten Dehydrierungsprodukte kann man schliessen, dass das Äscigenin wahrscheinlich ein pentacyclisches Triterpen-Kohlenstoffgerüst (I) besitzt. Da sich bei den Dehydrierungen in der Terpen-Reihe manchmal neue Kohlenstoff-Ringe²⁾ bilden, ist ein tetracyclisches Kohlenstoffgerüst nicht völlig ausgeschlossen, wenn auch weniger wahrscheinlich.



¹⁾ Vgl. L. Ruzicka und Mitarbeiter, Helv. 15, 431 (1932); 19, 1391 (1936); 20, 791, 1155, 1564 (1937).

²⁾ So gibt z. B. das Manoyloxyd bei der Dehydrierung mit Selen das 1,2,8-Trimethyl-phenanthren: J. R. Hosking und C. W. Brandt, B. 68, 37 (1935).

Doppelbindung. Auf Grund der Gelbfärbung mit Tetranitromethan und durch die Überführung von Äscigenin-acetat mit Chrom(VI)-oxyd in ein α , β -ungesättigtes Keton haben schon *Ruzicka, Janett* und *Rey* eine nichthydrierbare Doppelbindung im Äscigenin festgestellt. Dieser letztere Versuch wurde in der vorliegenden Arbeit wiederholt. Es gelang weiter, die Doppelbindung im Äscigenin durch Oxydation seines Acetats mit Phtalmonopersäure nachzuweisen. Es wird dabei etwas langsamer als bei β -Amyrin-acetat 1 Mol Sauerstoff verbraucht. Das in guter Ausbeute gebildete Oxydationsprodukt $C_{38}H_{56}O_{10}$, welches entweder ein Epoxyd oder ein Dihydro-keto-Derivat darstellt, ist gegenüber Tetranitromethan gesättigt, was eine weitere Doppelbindung in Äscigenin wenig wahrscheinlich macht.

Funktionelle Gruppen. a) **Oxy-Gruppen.** Aus den auf die Formel mit 30 Kohlenstoffatomen umgerechneten früheren Ergebnissen folgt, dass von den fünf Sauerstoffatomen im Äscigenin vier als leicht veresterbare, also wahrscheinlich primäre oder sekundäre Oxy-Gruppen vorliegen. Das Äscigenin bildet ein schön krystallisierendes Tetra-acetat $C_{38}H_{56}O_9$. Die Ergebnisse der Bestimmung von aktiven Wasserstoffatomen stimmen ebenfalls mit einer solchen Annahme gut überein.

Äscigenin reagiert, wie wir weiter fanden, unter Zusatz von Mineralsäuren leicht mit Aldehyden unter Bildung von cyclischen Acetalen. So konnte mit Acetaldehyd ein Bis-äthyliden-äscigenin $C_{34}H_{52}O_5$ und mit Benzaldehyd ein Bis-benzyliden-äscigenin $C_{44}H_{56}O_5$ erhalten werden. Beide Verbindungen besitzen keine aktiven Wasserstoffatome mehr. Durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure werden sie wieder zu Äscigenin hydrolysiert. Es lässt sich daraus schliessen, dass je zwei Oxy-Gruppen in 1,2- oder in 1,3-Stellung zueinander liegen.

Aus der Bildung von 6-Oxy-1,2,5-trimethyl-naphthalin bei der Dehydrierung kann man folgern, dass eine der Oxy-Gruppen in der Stellung 2 des Triterpen-Gerüstes liegt; für eine zweite Oxy-Gruppe kommen demnach besonders die Kohlenstoffatome 3, 4, 23 oder 24 in Frage. Über die Lage der zwei weiteren Oxy-Gruppen sind bisher keine Anhaltspunkte vorhanden.

b) **Oxyd-Ring.** Die Aufklärung der Funktion des letzten Sauerstoffatoms, für welches früher angenommen wurde, dass es sich um ein sehr reaktionsträges Carbonyl-Sauerstoff hande, bereitete einige Schwierigkeiten. Die Entscheidung liess sich schliesslich sowohl mit Hilfe von Infrarot-Spektren, als auch auf chemischem Wege treffen. Das Infrarot-Absorptionsspektrum von Äscigenin-tetra-acetat, welches in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde, zeigt eine für die C—O—C-Gruppierung charakteristische Absorptions-

bande bei etwa $9 \mu^1$). Im Verlaufe einer in der nachstehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchung konnte gezeigt werden, dass sich der durch das Infrarot-Absorptionsspektrum nachgewiesene Äther-Sauerstoff in einem Oxyd-Ring befindet.

Das Äscigenin, $C_{30}H_{48}O_5^2$), ist somit ein einfach ungesättigter, pentacarbocyclischer, vierwertiger Triterpenalkohol mit einem zusätzlichen Oxyd-Ring.

In der Diterpen-Reihe sind bereits Verbindungen mit einem Oxyd-Ring gefunden worden (z. B. das Manoyloxyd) und ebenso sind solche Verbindungen in der Reihe der zu den Tetraterpenen gehörenden Carotinoide bekannt (z. B. Carotin-epoxyde, Mutatochrom, Aurochrom, Flavochrom usw.³)). Dagegen ist das Äscigenin das erste Beispiel einer Triterpen-Verbindung mit einem Oxyd-Ring.

Wir danken Herrn Dr. *H. Günthard* für die Aufnahme von Infrarot-Absorptionsspektren und Herrn *H. Auerswald* für die Aufnahme von Pulverdiagrammen, welche für die Identifikation der Dehydrierungsprodukte dienten.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁴).

Äscigenin $C_{30}H_{48}O_5$.

Das reine Äscigenin, welches durch alkalische Verseifung seines durch Sublimation gereinigten Acetats erhalten wurde, krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, welche bei $317-318^\circ$ schmelzen und eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +46^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,52$ in Feinsprit) aufweisen. Die Verbindung kann erst durch energisches Trocknen bei 140° (0,01 mm) völlig vom Lösungsmittel befreit werden, dagegen tritt bei der Sublimation schon eine geringe Zersetzung auf. Bei den nachfolgenden Trocknungsoperationen wurden die folgenden Analysenwerte erhalten:

a) aus Alkohol umgelöst und während 3 Tagen bei 100° im Luftstrom (0,1 mm) getrocknet.

3,790 mg Subst. gaben 10,140 mg CO_2 und 3,287 mg H_2O
4,452 mg Subst. verbrauchten $0,625 \text{ cm}^3$ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$

Gef. C 73,01 H 10,18% OC_2H_5 2,11%

b) während weiteren 2 Tagen bei 140° (0,01 mm) getrocknet.

3,744 mg Subst. gaben 10,097 mg CO_2 und 3,307 mg H_2O
4,002 mg Subst. verbrauchten $0,00 \text{ cm}^3$ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{30}H_{48}O_5$ Ber. C 73,73 H 9,90% Gef. C 73,59 H 9,88%
 $C_{30}H_{50}O_5$ Ber. „ 73,42 „ 10,27%

Das in alkoholischer Lösung ($c = 1,28 \cdot 10^{-3}$) aufgenommene UV.-Absorptionsspektrum (*Beckman*) zeigte eine schwache Bande mit einem Maximum bei $275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,58$.

¹⁾ Vgl. die nachstehende 145. Mitt., *Helv.* **32**, 2069 (1949).

²⁾ Aus der Formel $C_{30}H_{50}O_5$, die sich nicht vollständig ausschliessen lässt, würde folgern, dass es sich um eine tetracyclische Verbindung handle.

³⁾ Vgl. *P. Karrer* und *E. Jucker*, Carotinoide, Basel 1948.

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer evakuierten Kapillare bestimmt. Die Absorptionsspektren im UV. wurden entweder mit dem Spektrophotometer nach *Beckman* oder mit dem Quarz-Spektrographen nach *Hilger* aufgenommen. Die spezifischen Drehungen wurden, wenn nichts anderes erwähnt, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge bestimmt.

Äscigenin-tetraacetat $C_{38}H_{56}O_9$.

Äscigenin-tetraacetat krystallisiert in flachen, farblosen Nadeln, welche in allen Lösungsmitteln ausser Petroläther leicht löslich sind. Tetranitromethan erzeugt eine hellgelbe Färbung. Die Substanz schmilzt bei $207-208^\circ$ und weist eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +56,7^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 2,08$) auf. Im Gegensatz zum freien Äscigenin lässt sich das Acetat ohne Zersetzung sublimieren. Zur Analyse wurde aus Methylenechlorid-Petroläther umkrystallisiert und sublimiert (a) oder während 3 Tagen bei 120° (0,01 mm) getrocknet (b).

3,662 mg Subst. (a) gaben 9,291 mg CO_2 und 2,878 mg H_2O

3,700 mg Subst. (a) gaben 9,385 mg CO_2 und 2,889 mg H_2O

3,708 mg Subst. (b) gaben 9,398 mg CO_2 und 2,887 mg H_2O

8,453 mg Subst. (a) gaben 0,114 cm^3 CH_4 (0° ; 760 mm)

$C_{38}H_{56}O_9$	Ber. C 69,48	H 8,59	akt. „H“ 0,00%
$C_{38}H_{58}O_9$	Ber. „, 69,28	„, 8,87	„, 0,00%
	Gef. „, 69,24; 69,22; 69,16 (b)	„, 8,79; 8,74; 8,61 (b)	„, 0,05%

Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in einem nach *W. Swietoslawski* modifizierten *Cottrell'schen* Siedeapparat bestimmt¹⁾. Zur Molekulargewichtsbestimmung diente ein aus Methylenchlorid-Petroläther umgelöstes und während 8 Tagen bei 120° (0,01 mm) getrocknetes Präparat. Als Lösungsmittel diente thiophenfreies Benzol, als Testsubstanz β -Amyrin-benzoat. Aus 17 Messungen wurde ein Molekulargewicht von $658 \pm 6^\circ$ berechnet.

Dehydrierung des Äscigenins und allgemeine Verarbeitung des Dehydrierungsproduktes.

Äscigenin wurde mit der dreifachen Menge Selen fein zerrieben und im Einschlusserohr erhitzt. 1,5 g Äscigenin während 14 Stunden bei $360-365^\circ$, 2,8 g Äscigenin während 18 Stunden bei $355-360^\circ$, 2,0 g Äscigenin während 18 Stunden bei $345-350^\circ$ und 2,0 g pyrolysiertes Äscigenin³⁾ während 18 Stunden bei $345-350^\circ$. Die vereinigten Reaktionsprodukte wurden mit Benzol ausgezogen, der unlösliche Rückstand fein zerrieben und im *Soxhlet*-Apparat mit Benzol extrahiert. Die Auszüge wurden mit 20-proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig abgedampft. Es blieben 5,43 g eines rotbraunen, zähen Öls zurück, das in wenig Benzol aufgenommen und an 100 g Aluminiumoxyd (Akt. III) adsorbiert wurde.

	Lösungsmittel	Eluat
1	1,5 l Benzol	4,20 g
2	2,0 l Äther	0,87 g (6-Oxy-1,2,5-trimethyl-naphthalin)
3	0,2 l Methanol	0,18 g

Das Benzol-Eluat wurde erneut in Benzol-Petroläther 10:1 aufgenommen und an 150 g Aluminiumoxyd (Akt. I) nochmals chromatographiert.

1) Bl. [4] 41, 717 (1927).

2) Bei einem mittleren Fehler der Einzelmessung $f_m = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n-1}} = \pm 24$ folgt für den mittleren Fehler des Mittelwertes $F_m = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}} = \pm 6$; vgl. *Küster-Thiel*, Log. Rechentafeln für Chemiker.

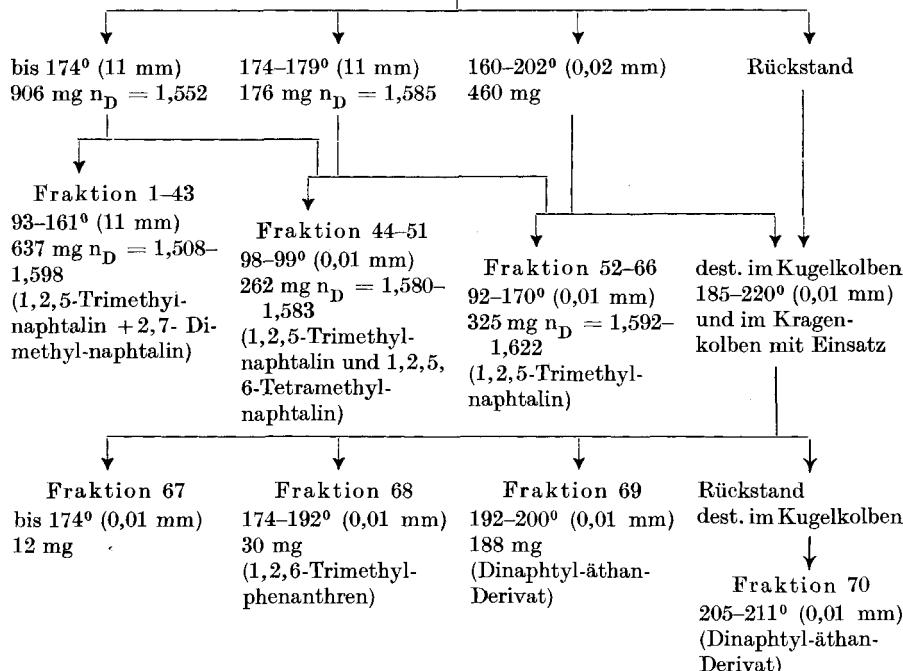
3) 2,0 g Äscigenin wurden bei 11 mm in einem Kugelrohr mit der freien Flamme erhitzt. Nach Beendigung der stürmischen Wasserabspaltung wurde das Produkt bei 0,01 mm destilliert, wobei fast alles bei $240-260^\circ$ überging. Nach nochmaliger Destillation bei $240-250^\circ$ (0,01 mm) wurde ein nicht krystallisierendes Öl erhalten, das beim Erkalten glasig erstarrte.

	Lösungsmittel	Eluat
1a	1,2 l Benzol-Petroläther 10:1 .	2,42 g
b	2,0 l Benzol-Petroläther 1:1 .	0,87 g
c	0,4 l Benzol	0,16 g
d	1,2 l Benzol	0,12 g (1,8-Dimethyl-picen)
e	1,2 l Äther	0,25 g
f	1,5 l Methanol	0,96 g

Das Eluat 1a wurde durch Destillation in einem *Hickman*-Kolben und durch anschliessende Fraktionierung in einer *Craig*-Mikrokolonne¹⁾ bzw. Kragenkolben, nach dem in Tabelle 1 dargestellten Schema zerlegt.

Die einzelnen Fraktionen 18–70 wurden mit 1,3,5-Trinitrobenzol versetzt und die Additionsverbindungen aus Feinsprit umgelöst. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt. I oder I–II, Benzol-Petroläther 10:1) regeneriert und durch ihr Absorptionsspektrum oder (und) die Additionsverbindung mit Pikrinsäure identifiziert. Die aus Feinsprit umgelösten Analysenpräparate wurden jeweils über Nacht bei Zimmertemperatur (0,01 mm) getrocknet.

Tabelle 1.
Eluat 1a



¹⁾ Die verwendete Kolonne hatte eine Länge von 10 cm und besass, wie ein Testversuch mit einem Gemisch von α - und β -Jonen zeigte, ungefähr 10 theoretische Böden. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug ca. 300 mg/10 Stunden, die Differenz zwischen Bad- und Manteltemperatur 30–60°. Die angegebenen Siedetemperaturen beziehen sich auf die Badtemperatur, welche mit einem Thermostaten innerhalb $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten wurde. Bei allen Destillationen wurde etwas Natrium zugegeben.

Die einzelnen Dehydrierungsprodukte.

Dinaphyl-äthan-Derivat $C_{26}H_{26}$ (VIII).

Die Verbindung, welche durch Umsetzung der Fraktionen 69 und 70 (Sdp. 192—211° bei 0,01 mm) mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol erhalten wurde, krystallisierte in feinen gelben Nadeln, welche nach wiederholtem Umlösen aus Feinsprit einen Smp. von 203,5—205° aufwiesen. Ausbeute 74,1 mg.

3,796 mg Subst. gaben 8,325 mg CO_2 und 1,330 mg H_2O
 $C_{38}H_{32}O_{12}N_6$ Ber. C 59,68 H 4,22% Gef. C 59,85 H 3,92%

Der regenerierte Kohlenwasserstoff wurde in das Pikrat übergeführt und die in feinen, orangefarbigen Nadeln krystallisierende Verbindung aus Feinsprit umgelöst. Bereits nach zweimaligem Umlösen blieb der Smp. bei 199—202° konstant.

3,742 mg Subst. gaben 7,877 mg CO_2 und 1,360 mg H_2O
 $C_{38}H_{32}O_{14}N_6$ Ber. C 57,28 H 4,05% Gef. C 57,45 H 4,07%

Der Kohlenwasserstoff wurde erneut regeneriert und im Kugelkolben bei 0,01 mm destilliert. Das Produkt (19 mg) ging einheitlich bei 199—202° über und erstarrte bei längerem Stehen krystallin.

In Figur 1 sind das Absorptionsspektrum des Dehydrierungsproduktes $C_{26}H_{26}$ (Kurve 1), sowie diejenigen von 1,1'-Dimethyl-2,2'-dinaphyl (Kurve 3) und von 5,6,7'-Trimethyl-1,1'-dinaphyl-äthan (Kurve 2) aufgenommen. Aus dem Vergleich dieser Absorptionsspektren lässt sich schliessen, dass im Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{26}$, wahrscheinlich ein bisher unbekanntes 1,1'-Dinaphyl-äthan-Derivat vorliegt.

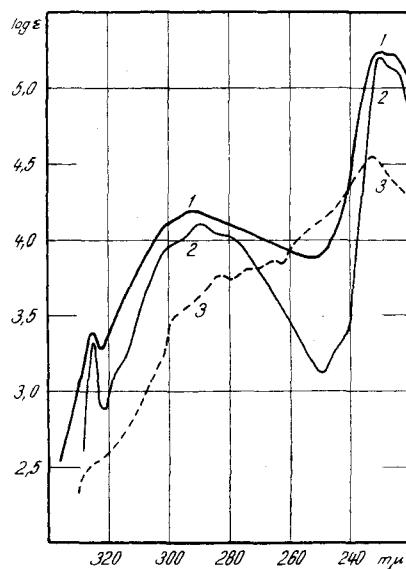


Fig. 1.

1, 8-Dimethyl-picen $C_{25}H_{18}$ (II).

Eluat 1d wurde mit Benzol ausgekocht, die heisse Lösung filtriert und eingeeengt. Es schied sich ein graues Pulver aus, das aus Benzol umgelöst wurde. Die feinen Kry-stalle wurden bei 230° (0,01 mm) sublimiert, das Sublimat (8,0 mg) wieder aus Benzol umgelöst, wobei man farblose Blättchen erhielt, welche man schliesslich nochmals bei 220° (0,01 mm) sublimierte. Das Präparat wies einen Smp. von 304,5—305,5° auf und gab mit synthetischem 1,8-Dimethyl-picen keine Schmelzpunktserniedrigung. Die in Dioxan

aufgenommenen Absorptionsspektren im UV. und die Pulverdiagramme des Dehydrierungsproduktes und eines Vergleichspräparates waren praktisch identisch¹).

1, 2, 6-Trimethyl-phenanthren $C_{17}H_{16}$ (III).

Die Fraktionen 63—65 (Sdp. 148—160° bei 0,01 mm, $n_D = 1,610$ bis 1,622) krystallisierten teilweise beim Stehen. Alle drei Fraktionen wurden vereinigt und mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol versetzt. Die Additionsverbindung krystallisierte in feinen gelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Umlösen aus Feinsprit bei 182—183,5° schmolzen. Mit synthetischem 1, 2, 6-Trimethyl-phenanthren-trinitrobenzolat gaben sie keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,859 mg Subst. gaben 9,062 mg CO_2 und 1,676 mg H_2O
 $C_{23}H_{19}O_6N_3$ Ber. C 63,74 H 4,42% Gef. C 64,08 H 4,86%

Der regenerierte Kohlenwasserstoff (19,6 mg) krystallisierte in feinen prismatischen Nadeln, welche nach Umlösen aus Feinsprit und Sublimation bei 80° (0,01 mm) einen Smp. von 126—126,5° aufwiesen. Mit synthetischem 1, 2, 6-Trimethyl-phenanthren konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden. Die in alkoholischer Lösung aufgenommenen Absorptionsspektren im UV. eines authentischen Vergleichspräparates und der erhaltenen Verbindung stimmten vollständig überein²).

1, 2, 5, 6-Tetramethyl-naphthalin $C_{14}H_{16}$ (IV).

Aus den Fraktionen 50—51 (Sdp. 99,5° bei 0,01 mm, $n_D = 1,583$ bis 1,591) konnte mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten werden, welche nach mehrmaligem Umlösen einen Smp. von 169—172° aufwies. Zur weiteren Reinigung wurden 9 mg der Additionsverbindung gespalten und der Kohlenwasserstoff (3,1 mg) mit wenig Feinsprit benetzt. Es bildeten sich feine Nadeln, welche unscharf bei 98—105° schmolzen. Die Mutterlauge wurde abpipettiert und der krystalline Rückstand mit Pikrinsäure versetzt. Die Additionsverbindung krystallisierte nach einmaligem Umlösen aus wenig Feinsprit in feinen orangefarbenen Nadeln, welche bei 153,5—155,5° schmolzen und mit dem Pikrat von 1, 2, 5, 6-Tetramethyl-naphthalin keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

1,176 mg Subst. gaben 2,506 mg CO_2 und 0,490 mg H_2O
 $C_{20}H_{19}O_4N_3$ Ber. C 58,11 H 4,63% Gef. C 58,15 H 4,66%

1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin (Agathalin) $C_{13}H_{14}$ (V).

Die Fraktionen 47—49 (Sdp. 99,5° bei 0,01 mm, $n_D = 1,599$) lieferten mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol ein in hellgelben Nadeln krystallisierendes Produkt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Feinsprit bei 158—159,5° schmolz. Mit dem entsprechenden Derivat von 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin erfolgte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,773 mg Subst. gaben 8,290 mg CO_2 und 1,544 mg H_2O
 $C_{19}H_{17}O_6N_3$ Ber. C 59,53 H 4,47% Gef. C 59,96 H 4,58%

Der regenerierte Kohlenwasserstoff (20,0 mg) wurde in das Pikrat übergeführt, welches bereits nach dreimaligem Umlösen aus Feinsprit bei 137,5—138° schmolz und mit Agathalin-pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung ergab.

3,632 mg Subst. gaben 7,621 mg CO_2 und 1,420 mg H_2O
 $C_{19}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,14 H 4,29% Gef. C 57,26 H 4,37%

Aus den Fraktionen 41—43 (Sdp. 160° bei 11 mm, $n_D = 1,598$) konnten über die Additionsverbindung mit Pikrinsäure weitere Mengen (ungefähr 40 mg) des gleichen Kohlenwasserstoffes isoliert werden.

¹) Vgl. L. Ruzicka und K. Hofmann, Helv. **20**, 1155 (1937).

²) Vgl. E. Heilbronner, H. U. Däniker und Pl. A. Plattner, Helv. **32**, 1727 (1949).

Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$.

Die Additions-Verbindung der Fraktionen 35—37 (Sdp. 154—155° bei 11 mm, $n_D = 1,592$ bis 1,597) mit 1,3,5-Trinitrobenzol krystallisierte in feinen gelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Umlösen einen Smp. von 146—147° erreichten. Mit dem entsprechenden Derivat von 1,2,7-Trimethyl-naphtalin (Sapotalin) konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden.

4,354 mg Subst. gaben 9,490 mg CO_2 und 1,748 mg H_2O

$C_{19}H_{17}O_6N_3$ Ber. C 59,53 H 4,47% Gef. C 59,48 H 4,49%

Der Kohlenwasserstoff wurde regeneriert (31 mg) und in das Pikrat übergeführt, welches nach dreimaligem Umlösen einen konstanten Smp. von 126—128° aufwies. Die langen, orangefarbenen Nadeln gaben mit Sapotalin-pikrat keine Schmelzpunktserniedrigung. Dagegen waren die Pulverdiagramme der beiden, unter den gleichen Bedingungen hergestellten Pikrate deutlich verschieden.

Ein Versuch, das Styphnat herzustellen, führte zu hellgelben Nadeln, welche bei 125—131° unscharf schmolzen. Die vorhandene Menge reichte jedoch nicht zu einer weiteren Reinigung.

2,7-Dimethyl-naphtalin (VII).

Die Fraktionen 18, 20 und 22 lieferten ein gelbes, nach mehrmaligem Umlösen aus Feinsprit bei 134—135° schmelzendes Pikrat, welches mit einem Vergleichspräparat aus 2,7-Dimethylnaphtalin keine Schmelzpunktserniedrigung ergab. Ebenso erwiesen sich die Pulverdiagramme als identisch.

Der Kohlenwasserstoff wurde regeneriert (2,8 mg) und das z. T. krystalline Produkt (Smp. ca. 90°) mit 1,3,5-Trinitrobenzol versetzt. Der Schmelzpunkt des durch Umlösen aus Feinsprit gereinigten Produktes lag bei 149—150° und zeigte mit dem entsprechenden Vergleichspräparat keine Erniedrigung.

6-Oxy-1,2,5-trimethyl-naphtalin (Oxy-agathalin) $C_{13}H_{14}O$ (VI).

Eluat 2 wurde im Kugelkolben destilliert und das bis 180° (0,01 mm) übergehende Öl (230 mg) in wenig Methylenchlorid aufgenommen. Nach Zusatz von Pentan schieden sich farblose Nadeln aus (5,8 mg), welche durch Sublimation bei 65° (0,01 mm) und nochmaliges Umlösen aus Methylenchlorid-Pentan gereinigt wurden. Zur Analyse wurde bei 70° (0,01 mm) sublimiert. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates lag bei 153—154°. Mit einem authentischen Vergleichspräparat konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden.

3,288 mg Subst. gaben 10,067 mg CO_2 und 2,238 mg H_2O

$C_{13}H_{14}O$ Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 83,55 H 7,62%

Die Verbindung (gestrichelte Kurve) zeigte in alkoholischer Lösung ein mit dem Vergleichspräparat (volle Kurve) praktisch identisches Absorptionsspektrum im UV. (Fig. 2).

 $\ddot{\text{A}}\text{scigenin-tetraacetat-epoxyd}$ oder Dihydro-keto- $\ddot{\text{A}}\text{scigenin-tetraacetat}$
 $C_{38}H_{56}O_{10}$

511 mg $\ddot{\text{A}}\text{scigenin-tetraacetat}$ wurden in 20 cm³ Chloroform gelöst und bei —10° mit dem gleichen Volumen einer frisch bereiteten Phtalmonopersäure-Lösung, mit einem Gehalt von 0,005 mg aktivem Sauerstoff/cm³, versetzt, auf 50 cm³ aufgefüllt und bei 0° stehengelassen. In den in der Tabelle angegebenen Zeitintervallen wurden je 5 cm³ der Lösung entnommen und darin der aktive Sauerstoff jodometrisch bestimmt. Parallel wurde eine Blindprobe und eine ungefähr gleich konzentrierte Lösung von β -Amyrin-acetat oxydiert.

Das Reaktionsgemisch (ohne die schwefelhaltigen Titrationsproben) wurde mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in wenig Essigester aufgenommen und durch Zusatz von Petroläther zum Krystallisieren gebracht. Es bildeten sich feine Nadeln, welche oberhalb 195° schmolzen. Zur weiteren

Reinigung wurde ein Teil der Verbindung bei 220° (0,01 mm) sublimiert. Das Oxydationsprodukt sublimierte als farbloses, mit der Zeit krystallisierendes Öl, welches erneut aus Methanol umgelöst wurde. Nach nochmaliger Sublimation bei 220° (0,01 mm) konnte ein Smp. von $204\text{--}220^{\circ}$ beobachtet werden. Tetranitromethan erzeugte keine Gelbfärbung. $[\alpha]_D^{18,5} = +44^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,89$).

3,400 mg Subst. gaben 8,452 mg CO_2 und 2,598 mg H_2O
 $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$ Ber. C 67,83 H 8,39% Gef. C 67,84 H 8,55%

Sauerstoff, Mol.		
Zeit, Tage	β -Amyrin-acetat	$\ddot{\text{A}}\text{scigenin-tetraacetat}$
11	0,80	0,45
25	0,87	0,61
48	1,1	0,93

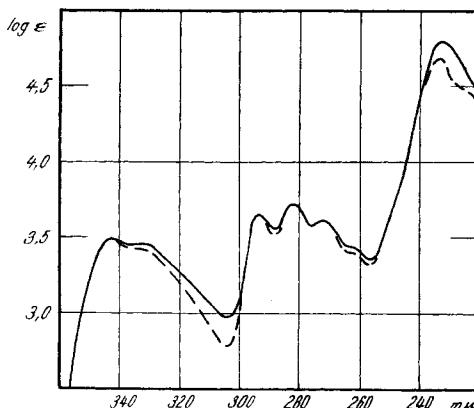


Fig. 2.

Keto-ascigenin-tetraacetat $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$ ¹⁾.

1,0 g $\ddot{\text{A}}\text{scigenin-acetat}$ wurden in 15 cm^3 Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur innert 10 Minuten mit 425 mg Chrom(VI)-oxyd, welches in wenig Eisessig-Wasser gelöst wurde, versetzt. Das Gemisch wurde 24 Stunden stehengelassen und wie üblich aufgearbeitet. Die neutralen Anteile (990 mg) lieferten nach chromatographischer Reinigung und Umlösen der krystallinen Eluate 620 mg eines in feinen Nadeln krystallisierenden Produktes, das einen Smp. von $233\text{--}234^{\circ}$ aufwies. Mit dem von *W. Janett* in analoger Reaktion erhaltenen Keto-ascigenin-acetat gemischt, konnte keine Schmelzpunktserniedrigung festgestellt werden. Das Präparat wies eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{21} = +55,5^{\circ}$ ($c = 2,0$) auf.

3,633 mg Subst. gaben 9,013 mg CO_2 und 2,688 mg H_2O
 $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$ Ber. C 68,03 H 8,11% Gef. C 67,70 H 8,28%

Das in Feinsprit aufgenommene Absorptionsspektrum (*Hilger*) weist Maxima bei $248 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,90$ und $340 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,30$ auf.

¹⁾ Der Versuch wurde in Anlehnung an eine von *W. Janett* gegebene Vorschrift gemacht. Vgl. *Helv.* **25**, 1665 (1942).

Bis-äthylen-äscigenin $C_{34}H_{52}O_5$.

500 mg Äscigenin wurden in einer Mischung, hergestellt aus 30 cm³ absolutem Äther, 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 8 cm³ Acetaldehyd, suspendiert und bei 15° geschüttelt. Bereits nach wenigen Minuten war eine klare Lösung entstanden. Nach weiterem 3 1/2 stündigem Stehen wurde festes Natriumcarbonat zugesetzt und das Reaktionsgemisch in Natriumcarbonat-Lösung gegossen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der in wenig Methylenchlorid aufgenommene Rückstand konnte durch Zusatz von Petroläther zum Krystallisieren gebracht werden. Das Produkt, 420 mg farblose Nadeln, wies nach weiterem Umlösen einen Smp. von 270—271° auf. Tetranitromethan erzeugte eine hellgelbe Färbung. Zur Analyse wurde bei 220° (0,01 mm) sublimiert.

$$[\alpha]_D^{20} = +20,6^0 \pm 1^0 \quad (c = 2,51)$$

3,820 mg Subst. gaben 10,559 mg CO₂ und 3,303 mg H₂O

10,990 mg Subst. gaben 0,036 cm³ CH₄ bei 0°/760 mm Hg

$C_{34}H_{52}O_5$ Ber. C 75,51 H 9,69

Gef. „ 75,43 „ 9,68 akt. „H“ 0,01%

Das Absorptionspektrum (*Hilger*) wies in alkoholischer Lösung eine schwache Bande mit einem Maximum bei 275 m μ , log ϵ = 1,2 auf.

Bis-äthyliden-äscigenin wird durch Kochen mit Alkohol nicht gespalten und ist gegenüber Acetanhydrid-Pyridin in der Kälte beständig.

Saure Hydrolyse. Nachdem ein Versuch, das Bis-äthyliden-äscigenin durch milde Behandlung mit Eisessig-konzentrierter Salzsäure 1:1 zu hydrolysieren, nicht zum Ziel geführt hatte, wurden 50 mg in alkoholischer Salzsäure (5 cm³ Äthanol, 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure) 1/2 Stunde gekocht. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abgedampft, der Rückstand mit Benzol getrocknet und mit Pyridin-Acetanhydrid stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte flache Nadeln, welche bei 207° schmolzen und mit Äscigenin-acetat keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Bis-benzyliden-äscigenin $C_{44}H_{56}O_5$.

1,0 g Äscigenin wurden in 20 cm³ Benzaldehyd suspendiert und nach Zusatz von 0,5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach wenigen Minuten war alles in Lösung gegangen, worauf das Gemisch noch 5 Stunden stehen gelassen wurde. Nach Zusatz von festem Natriumcarbonat wurde in Wasser gegossen und das Produkt mit Äther ausgezogen. Der Überschuss an Benzaldehyd wurde durch kurzes Einleiten von Wasserdampf verjagt, der Rückstand wiederum in Äther aufgenommen und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein nicht krystallisierender Rückstand, welcher in wenig Benzol aufgenommen und durch 20 g Aluminiumoxyd (Akt. IV—V, alkalisch) filtriert wurde. Aus dem Eluat (250 cm³ Benzol) schieden sich nach Einengen und Zusatz von Petroläther 1,02 g flache Nadeln aus, welche nach Umlösen aus Methylenchlorid-Äthanol einen Smp. von 260—262° aufwiesen. Zur Analyse trocknete man das aus Methylenchlorid-Petroläther umgelöste Präparat während 2 Tagen bei 120° (0,01 mm). Das Produkt liess sich nicht ohne Zersetzung sublimieren.

$$[\alpha]_D^{20} = +35^0 \pm 2^0 \quad (c = 1,11)$$

3,742 mg Subst. gaben 10,893 mg CO₂ und 2,810 mg H₂O

$C_{44}H_{56}O_5$ Ber. C 79,48 H 8,49% Gef. C 79,44 H 8,40%

Ein zweites Präparat wurde bei 110° (0,01 mm) während 3 Tagen getrocknet.

3,726 mg Subst. gaben 10,812 mg CO₂ und 2,870 mg H₂O

Gef. C 79,20 H 8,62%

Saure Hydrolyse. 50 mg der Verbindung wurden in alkoholischer Salzsäure (5 cm³ Äthanol, 3 Tropfen konzentrierte Salzsäure) 1/2 Stunde gekocht. Die stark verfärbte Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit Benzol

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-Gerüstes. 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.