

Zur Kenntnis des Chasmanthins¹

Von

F. WESSELY und K. SCHÖNOL

unter Mitwirkung von A. MÜNSTER und W. ISEMANN

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 1. 7. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 1. 7. 1937)

K. FEIST hat 1907 als erster² aus der Colombowurzel neben einem unreinen Columbinpräparat einen zweiten Bitterstoff gewonnen, der von dem gleichen Autor Chasmanthin genannt und kürzlich³ genauer beschrieben wurde. Im Folgenden sind einige Ergebnisse K. FEISTS, soweit sie sich auf die hier mitzuteilenden eigenen Ergebnisse beziehen, zusammengestellt.

Chasmanthin besitzt die Formel $C_{20}H_{22}O_7$. Es soll in drei verschiedenen Formen mit den Schmp. 212°, 246° und 265° vorkommen. Das Chasmanthin wird als optisch inaktiv beschrieben. Die Beziehungen, die FEIST damals noch als zwischen Columbin und Chasmanthin als gegeben ansah, treffen nach unseren Versuchen⁴ nicht zu, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen sei. Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wurde von K. FEIST ein Monomethyläther vom Schmp. 271° erhalten; auf Grund der Äquivalentgewichtsbestimmungen an diesem Methyläther und am freien Chasmanthin hält FEIST die Anwesenheit von zwei Lactongruppen im Chasmanthin für bewiesen. Von diesen wird bei der Hydrierung eine unter Bildung der Hydrochasmanthinsäure $C_{20}H_{28}O_6$ vom Schmp. 258° reaktiv aufgespalten. Nach FEIST sind also nur 2 Sauerstoffatome in ihrer Funktion unerkannt. Auf die von diesem Autor angeführten Abbaureaktionen gehen wir hier noch nicht ein.

Wir teilen im Folgenden unsere am Chasmanthin gewonnenen Ergebnisse mit, die sich mit der Reindarstellung und einfacheren Umsetzungen beschäftigen. Keineswegs abgeschlossen erscheint uns deren Mitteilung wichtig, einerseits im Hinblick auf gewisse Differenzen mit den Befunden von FEIST, andererseits können sie anderen Bearbeitern dieses Bitterstoffes wichtige Hinweise geben. Im Versuchsteil beschreiben wir genauer den Gang der Gewinnung des Chasmanthins. Nach den Erfahrungen, die wir beim Columbin machten, haben wir unser besonderes Augenmerk auf die Reindarstellung des Chasmanthins gerichtet. Die

¹ VI. Mitt., Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Colombowurzel, V. Mitt., Mh. Chem. **70** (1937) 30 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **146** (1937) 30.

² Arch. Pharmaz. **245** (1907) 586.

³ Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 119.

⁴ Liebigs Ann. Chem. **522** (1936) 41.

Verhältnisse liegen bei diesem Stoff noch ungünstiger als beim Columbin, da noch weniger sichere Kriterien für die chemische Einheitlichkeit zu finden sind. Wir haben zu deren Kontrolle vor allem die Konstanz des Verteilungsquotienten zwischen Benzol und wässerigem Alkohol verwendet. Der Schmelzpunkt unserer reinsten Chasmanthinpräparate liegt bei 246°, also bei der gleichen Temperatur, die auch FEIST für sein Präparat angibt. Bei längerem Liegen blieb deren Schmelzpunkt konstant und wir haben auch bei Kristallisationsversuchen aus verschiedenen Lösungsmitteln nie Anzeichen für Polymorphie gefunden. Daß das Chasmanthin trotz der nicht sicher nachweisbaren optischen Aktivität in den von uns untersuchten Lösungsmitteln Asymmetriezentren enthält, folgt aus der Bildung deutlich optisch aktiver Stoffe bei gewissen Umsetzungen (Alkalibehandlung, Acetylierung, Hydrierung, Methylierung). In Übereinstimmung mit K. FEIST finden auch wir die Formel $C_{20}H_{22}O_7$. Im Gegensatz zu dessen Befunden finden wir aber nur eine Lactongruppe. Die Darstellung von Monomethyl- und Monoacetylverbindungen, in welchen genau, wie beim Chasmanthin nur eine Lactongruppe enthalten ist, zeigt die Gegenwart einer Hydroxylgruppe an. Es sind also von den 7 O-Atomen bisher nur 3 in ihrer Funktion erkannt. Carbonylgruppen haben sich bisher nicht nachweisen lassen und auch die Versuche, Dioxymethylengruppen sicherzustellen, sind bisher nicht eindeutig verlaufen.

Bei der Einwirkung von Alkali in der Wärme treten Veränderungen am Chasmanthin auf. Es läßt sich nicht mehr unverändert regenerieren. Man bemerkt sofort, daß das ausgefällte Rohprodukt deutliche optische Aktivität zeigt; die weitere Untersuchung ergab, daß es nicht einheitlich ist. Wir haben auf die Trennung der entstandenen Produkte sehr viel Mühe verwendet, konnten aber keinen völlig befriedigenden Erfolg verzeichnen. Es kann sich in späteren Stadien der Konstitutionsermittelung als nötig erweisen, manche der folgenden Beobachtungen an mehr Material zu überprüfen und zu ergänzen. Möglicherweise wird ein auf Grund anderer Abbauresultate gewonnener näherer Einblick in die Konstitution des Chasmanthins diese Versuche erleichtern und wir haben aus Ökonomiegründen deshalb unsere Versuche gegenwärtig nicht weiter geführt. Durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln haben wir aus dem Rohprodukt der Alkalibehandlung zwei deutlich unterschiedene Stoffe herausholen können. Wir nennen sie einstweilen

Chasmanthin *A* und *B*. Sie sind mit Chasmanthin isomer, unterscheiden sich aber von diesem durch die deutliche optische Aktivität:

	Schmp.	$[\alpha]_D$
Chasmanthin	246°	nicht meßbar (in CHCl_3 und Pyridin)
„ <i>A</i>	260°	+16'50" niedrigster Wert. Die meisten anderen liegen gegen 20°
„ <i>B</i>	170° unter Aufschäumen	+30'20" höchster Wert.

Trotz gleichen Ausgangsmaterials und gleicher Bedingungen haben wir aber bei mehreren Versuchen nicht völlig gleichwertige Präparate erhalten. Wir können daher die völlige Einheitlichkeit unserer Chasmanthin *A*- und *B*-Präparate nicht behaupten.

Die Drehwerte und der Schmelzpunkt von Chasmanthin *A* liegt sehr nahe den entsprechenden Werten für das Palmarin (Schmp. 256°, $[\alpha]_D$ +12'3"). Es war daher der Verdacht naheliegend, es könne sich bei Chasmanthin *A* um ein mit Chasmanthin *B* verunreinigtes Palmarin handeln. Wir haben deshalb zu diesem Bitterstoff Chasmanthin *B* beigemischt, konnten aber mit der gleichen Methode, mit der wir die Zerlegung von Chasmanthin *A* und *B* durchgeführt haben, ohne Schwierigkeit reines Palmarin zurückerhalten.

Wir müssen also trotz der sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften des Chasmanthin *A* und des Palmarins und trotz des Ausbleibens einer Schmelzpunktsdepression diese beiden Stoffe nicht für identisch, sondern für isomer halten.

Wichtig für die Frage nach den Beziehungen zwischen Palmarin und Chasmanthin sind die Ergebnisse der Hydrierung, auf die wir schon in einer früheren Arbeit kurz hingewiesen haben⁵. Die Entstehung verschiedener Hydroprodukte zeigt deutlich, daß die beiden Bitterstoffe sich in ihrer Konstitution voneinander unterscheiden müssen.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die Hydrierungsprodukte von Palmarin einerseits und von Chasmanthin *A* und *B* andererseits vergleichen. Bei der Hydrierung der beiden letztgenannten Stoffe werden ca. 3 Mole Wasserstoff aufgenommen und es entstehen bevorzugt Säuren. Deren nähere Untersuchung ergab Identität einerseits untereinander, andererseits zeigen sie die weitgehendste Ähnlichkeit mit der schon früher beschriebenen Hexahydro-palmarinsäure. Wir stellen hier einige Daten der betreffenden Hydrosäuren zusammen:

⁵ Mh. Chem. 68 (1936) 21 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 241.

	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp. des Methylesters	$[\alpha]_D$
Hexahydrosäure aus Chasmanthin A . .	218°	+26'6"		
" " " B . .	215°		188°	44'7"
" " Palmarin . . .	215°	+28'9"	189°	42'1"

Es zeigen sich also weitgehende Übereinstimmung der geprüften physikalischen Konstanten der Hydrierungsprodukte der drei Stoffe. Auch die Mischprobe, bei der keine Depression zu beobachten ist, weist auf Identität hin. Wir halten diese für den Fall der Hydroprodukte für äußerst wahrscheinlich, da unseren Erfahrungen nach das Ausbleiben einer Depression bei den hier untersuchten, ohne Zersetzung schmelzenden Stoffe mehr aussagt, als bei den nichthydrierten Verbindungen. Daß die Schmelzpunkte und die Drehwerte auch bei den Hydroprodukten nicht genau übereinstimmen, wird so zu erklären sein: bei der Hydrierung entstehen neue Asymmetriezentren und da wir wegen der geringen Substanzmengen, die wir einsetzen konnten, auf die Darstellung sterisch völlig einheitlicher Substanzen verzichten mußten, kann man nicht erwarten, daß das Mischungsverhältnis der Isomeren in den 3 Präparaten und damit auch die physikalischen Konstanten gleich sind. Ähnliche Erklärungen gelten auch für die anderen später beschriebenen Vergleichspräparate.

Es ergibt sich als gesichertes Resultat der bisher angeführten Versuche, daß bei der Alkalibehandlung von Chasmanthin eine Umlagerung dieses Bitterstoffes in zumindest zwei dem Chasmanthin isomere Stoffe eintritt; diese, das Chasmanthin A und B, sind auch mit dem Palmarin isomer und stehen außerdem diesem Bitterstoff in der Konstitution sehr nahe. Denn die Hydrierung liefert ein und dieselbe Hydrosäure $C_{20}H_{28}O_7$ (Hydropalmarinsäure).

Auch mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung erleidet das Chasmanthin Veränderungen. Die bisherigen Versuche haben gezeigt, daß auch hier Stoffgemische entstehen. Versuche einer Fraktionierung ergaben deutlich optisch aktive Substanzen. Der schwerer lösliche Anteil zeigt die weitgehendste Ähnlichkeit mit Chasmanthin A. Der leichter lösliche Teil zeigt aber eine wesentlich geringere Drehung als Chasmanthin B.

Aus den Versuchen über die Alkalieinwirkung auf Chasmanthin folgt jedenfalls, daß man bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali nicht mit einem einheitlichen Reaktions-

produkt zu rechnen haben wird. Nach unseren Versuchen erscheint das Methylchasmanthin, wie man es bei der genannten Reaktion erhält, als ein Gemisch von zumindest 2 Methylverbindungen, die sich von Chasmanthin *A* und *B* ableiten. Die Einheitlichkeit dieser Methylverbindungen ist nicht sichergestellt und unsere Ergebnisse nur als vorläufige zu werten.

Aus Chasmanthin *A* erhielten wir ein Monomethylderivat, das bei ca. 260° schmolz und eine Drehung von ca. +44'50° zeigte. Das Methylchasmanthin *B* schmolz bei 290° und ergab eine Drehung von +46'7°. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression, sondern lag bei 270°. Methylierung des Chasmanthins lieferte ein Methylchasmanthin vom Schmp. 278° und einem Drehungsvermögen von +46—48°. Interessanterweise zeigten auch Mischungen dieser verschiedenen Methylchasmanthinpräparate mit Methylpalmarin keine Schmelzpunktsdepression. Daraus ließe sich auf Identität schließen. Wir wollen dies aber in diesem Fall ebensowenig behaupten, wie beim Vergleich von Chasmanthin *A* und Palmarin. Es dürfte sich unserer Meinung nach nicht um identische, sondern nur um sehr ähnlich gebaute Stoffe handeln. Gegen die Identität der Methylderivate spricht auch die wesentlich geringere Drehung des Methylpalmarins ($[\alpha]_D = 39'20^\circ$).

Auch bei der Acetylierung treten unter Umständen Umlagerungen ein, die zu Derivaten führen, die dem Palmarin sehr nahe stehen. K. FEIST hat ein Diacetylchasmanthin vom Schmp. 271° beschrieben, das er bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein erhalten hat. Wir gewannen bei der gleichen Reaktion eine bei 294° schmelzende Verbindung, die aber nur eine Acetylgruppe neben einer Lactongruppe enthält. Dieses Acetylchasmanthin I ist deutlich verschieden von dem Acetylchasmanthin II, das wir bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten haben. Diese Verbindung schmilzt bei 271° und gibt mit dem Acetylchasmanthin I eine deutliche Schmelzpunktdepression. Die Verhältnisse liegen beim Chasmanthin in dieser Hinsicht genau wie beim Columbin, worauf wir in einer anderen Arbeit näher eingehen werden. Von Interesse ist noch die Tatsache, daß man bei der Alkalibehandlung von Chasmanthin überwiegend Chasmanthin *A* erhält, bei der alkalischen Verseifung von Acetylchasmanthin I hingegen hauptsächlich Chasmanthin *B*.

Die Verschiedenheit der beiden Acetylderivate des Chasmanthins folgt auch aus den Ergebnissen der Hydrierung, aus

denen sich auch gewisse Rückschlüsse auf die Zugehörigkeit der beiden Derivate machen lassen.

Das Acetylchasmanthin I ist ein Derivat des Chasmanthins; bei der Bildung des Acetylchasmanthins II treten unter dem Einfluß des Natriumacetates Umlagerungen ein. Der Beweis folgt aus den hier folgenden Ergebnissen.

Hydrierung des Acetylchasmanthins I liefert eine bisher nicht kristallisiert erhaltene Hexahydrosäure, deren alkalische Verseifung unter Abspaltung des Acetylrestes eine Hexahydrosäure liefert, die in allen Punkten identisch ist mit der von FEIST zuerst beschriebenen und auch von uns erhaltenen Hexahydrochasmanthinsäure, die durch direkte Hydrierung des Chasmanthins entsteht.

Das Acetylchasmanthin II zeigt im Schmelzpunkt die größte Ähnlichkeit mit dem Acetylpalmarin. Bei diesem Bitterstoff ist es gleichgültig, ob man mit Essigsäureanhydrid allein oder unter Zusatz von Natriumacetat acetyliert. Man erhält in beiden Fällen ein und dasselbe Acetylprodukt, das bei 272° schmilzt und ein Drehungsvermögen von $+12.5^{\circ}$ zeigt. Das Acetylchasmanthin II gibt nun mit dem Acetylpalmarin keine Schmelzpunktdepression. Daß es sich aber doch nicht um identische Produkte handelt, folgt aus der Verschiedenheit der Drehwerte; Acetylchasmanthin II zeigt ein Drehungsvermögen von $+30^{\circ}$.

Wir haben auch noch Chasmanthin A und B getrennt der Acetylierung ohne und mit Essigsäureanhydrid unterworfen. Wir erhielten in jedem Fall Acetylchasmanthin II.

Die Verschiedenheiten zwischen Acetylpalmarin und Acetylchasmanthin II verschwinden bei der Hydrierung. Aus der letztgenannten Verbindung entsteht dabei eine wohlkristallisierte Hexahydrosäure, die in ihren Eigenschaften mit der Hexahydroacetylpalmarinsäure soweit übereinstimmt, daß wir die beiden Verbindungen für identisch halten müssen. Wir geben hier eine Zusammenstellung der Daten der zu vergleichenden Verbindungen:

	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
			der Ester	
Hexahydrosäure aus Acetylchasmanthin II	275°	$+39.17$		
Acetylierungsprodukt der Hexahydropalmarinsäure	271°	$+37.07^{\circ}$		
Hexahydropalmarinsäure	215°		$175-182^{\circ}$	$+42.16$
Hexahydrosäure gewonnen durch Verseifung der Hydrosäure aus Acetylchasmanthin II	210°		$176-190^{\circ}$	$+46.2$

Die Mischungen vergleichbarer Verbindungen ergeben keine Schmelzpunktdepression.

Wir haben schon oben bei der Besprechung der Methylierungsprodukte von Chasmanthin einerseits und Chasmanthin A und B andererseits darauf hingewiesen, daß wir die Methyl-derivate trotz des Ausbleibens einer Depression in Mischung mit Methylpalmarin für nicht identisch mit diesem Stoff halten. Auch hier verschwinden aber, wie orientierende Versuche gezeigt haben, die Unterschiede bei der Hydrierung, so daß wir die Hydrierungsprodukte von Methylpalmarin einerseits und von den Methylierungsprodukten der verschiedenen Chasmanthine andererseits für identisch halten müssen.

Zusammenfassend können wir also folgendes sagen: Palmarin und Chasmanthin unterscheiden sich durch bestimmte konstitutionelle Momente voneinander. Durch die oben erwähnten Reaktionsfolgen verschwinden diese Unterschiede, denn es entstehen allem Anschein nach identische Verbindungen. Die Art dieser Reaktionen schließen bedeutendere Verschiedenheiten in der Konstitution des Palmarins und Chasmanthins aus. Die nahen konstitutionellen Beziehungen zwischen diesen Bitterstoffen zeigen sich auch in dem gleichartigen Verlauf gewisser Abbaureaktionen, auf die wir in einer anderen Arbeit zurückkommen (Kalischmelze, Oxydation). Wir wollen aber heute noch nicht auf unsere Vorstellungen über ihre Art eingehen, da zur sicheren Beantwortung dieser Frage der Ausgang im Gang befindlicher Versuche abgewartet werden soll.

Der eine von uns (F. W.) hat der Akademie der Wissenschaften in Wien für die Gewährung eines Stipendiums aus den Erträgen der ZECH-Stiftung zu danken.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Chasmanthins.

Aus dem rohen Ätherextrakt der Colombowurzel wird zunächst, wie beschrieben⁶, das Palmarin abgetrennt und dann die Hauptmenge des Columbins durch Füllen der Acetonlösung, die nach dem Abfiltrieren des Palmarins zurückbleibt, mit Äther gewonnen. In der Mutterlauge ist die Hauptmenge des Chasmanthins enthalten. Die Abtrennung vom Columbin erfolgte in der Weise, daß der Rückstand der eben erwähnten Mutterlaugen in Aceton gelöst und dieses im Vakuum unter Chloroformzusatz

⁶ Mh. Chem. 68 (1936) 21 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 241.

vertrieben wurde. Das Chasmanthin ist etwas schwerer in Chloroform löslich als das Columbin. Öfteres Wiederholen dieser Operationen führte endlich zu Präparaten, die bei 240° schmolzen. Diese wurden noch mehrmals aus Alkohol und Eisessig umgelöst und so der Schmelzpunkt bis auf 246° gebracht. Er ließ sich nicht mehr erhöhen. Da das Chasmanthin keine optische Aktivität zeigt, der Schmelzpunkt nicht ganz scharf ist und auch kein sonstiges Reinheitskriterium zu finden war, haben wir uns von der Einheitlichkeit unserer Präparate durch die Konstanz der Verteilungsquotienten zwischen Benzol und wässrigem Äthylalkohol überzeugt. Die näheren experimentellen Daten, auf die wir hier der Kürze wegen verzichten, finden sich in der Dissertation von K. SCHÖNOL.

Die reinsten Präparate schmolzen unter geringer Zersetzung bei 246° nach vorhergehendem Sintern ab 236° . Es wurden mehrere Präparate in ziemlich großen Konzentrationen in Pyridin und Chloroform mit negativem Erfolg auf ihre optische Aktivität geprüft.

Zur Analyse wurden die Präparate bei 80° und 10 mm getrocknet. Die Analysen bestätigen die von K. FEIST aufgestellte Bruttoformel $C_{20}H_{22}O_7$.

Zu den Äquivalentgewichtsbestimmungen wurden die Präparate mit den unten angegebenen Mengen abs. Alkohols und einem Überschuß von $n/10$ NaOH eine bestimmte Zeit nach der in der Hitze erfolgten Auflösung am Wasserbad in einer CO_2 -freien N-Atmosphäre erwärmt und nach dem Erkalten der Laugenüberschuß zurücktitriert.

Angew. Subst.	cm^3 abs. Alkohols	cm^3 $n/10$ NaOH verbraucht	Dauer d. Erhitzens	gef. Äquiv.-Gew.
0'1366	5	4'07	2 Stunden	335'6
0'1300	3	3'55	5 Minuten	366'4
0'1440	3	3'91	15 „	368'3
0'1208	3	3'73	8 Stunden	323'9

0'1260 g Subst. wurden mit $3 cm^3$ abs. Alkohols und überschüssiger $n/10$ NaOH in der Hitze gelöst und dann 14 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Verbrauch: $3'47 cm^3$ $n/10$ NaOH gef. Äquiv.-Gew. 363'3.
 $C_{20}H_{22}O_7$ ber. „ 374'2.

Aus den Äquivalentgewichtsbestimmungen ergibt sich also, daß nur eine Lactongruppe vorliegen kann. Allerdings steigt der Alkaliverbrauch bei längerer Einwirkung, erreicht aber nie auch nur annähernd den für 2 Lactongruppen berechneten. Ähnliche Verhältnisse wurden auch beim Palmarin von uns beobachtet.

Alkalibehandlung von Chasmanthin⁷.

2 g reines Chasmanthin wurden in einer Mischung von 40 cm³ abs. Alkohol und 200 cm³ n/10 NaOH bis zum Auflösen und dann noch weitere 10 Minuten erwärmt, mit 30 cm³ n/1 HCl übersäuert und der Niederschlag nach einigem Stehen filtriert. 1'56 g. (Sbst. A) Schmp. Sintern 190°, klar bei 230°.

Die Mutterlauge von A wurde im Vakuum vom Alkohol befreit und 4-mal mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels wurde der blasige Rückstand aus Alkohol-Wasser kristallisiert. 0'3 g (Sbst. B) Schmp. Sintern bei 165, Aufschäumen 173°. $[\alpha]_D = +24'86^\circ$ s.

Die Substanz A, die hauptsächlich aus Chasmanthin A besteht, wurde nun zur Trennung von noch beigemengten Chasmanthin B in Aceton gelöst und dieses auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation unter ständigem Zutropfen von Essigester abgedampft. (Chasmanthin B ist in Essigester sehr leicht löslich). Die so erhaltene Kristallisation wurde noch aus verdünntem Aceton umgelöst. Der Schmelzpunkt lag dann bei 258°, ab 240° Sintern. Als Drehung wurde $[\alpha]_D = +18'47$ in abs. Pyridin gefunden.

3'275 mg Sbst. (80°, 10 mm getr.) 7'66 mg CO₂, 1'77 mg H₂O.

Gef. C 63'8, H 6'05.

Die Substanz B wurde mit sehr wenig kaltem Essigester behandelt, wobei eine geringe Menge eines Stoffes ungelöst blieb, die bei ca. 220° schmolz. Die nach dem Verdampfen des Essigesters zurückgebliebene Substanz wurde noch aus verdünntem Alkohol umgelöst. Sie schmolz dann bei 170—175° unter Aufschäumen. Wir haben geprüft, ob damit eine tiefergreifende Veränderung verbunden ist. Das scheint nicht der Fall zu sein, da wir aus Chasmanthin B-Präparaten, die auf 210° erhitzt worden waren — es entsteht dabei eine glasige Masse —, mit Alkohol wieder glatt Chasmanthin B zurückerhalten haben. Es wurde auch noch folgender Versuch angestellt: Chasmanthin B wurde

⁷ Es wurden zahlreiche Versuche angestellt. Die Erhitzungsdauer, Temperatur, Konzentration des Alkalis war immer gleich. Der folgende Versuch zeigt diese Bedingungen.

⁸ Wo nicht anders angegeben, sind die Drehungsbestimmungen in absolutem Pyridin ausgeführt worden. Die Versuche sind alle unter vergleichbaren Bedingungen (Konzentration, Temperatur) vorgenommen, so daß wir, da es sich in fast allen Fällen nur um Vergleichswerte handelt, von der Angabe der genaueren Bedingungen bei den einzelnen Bestimmungen abgesehen haben.

auf 210° erhitzt und ohne jede weitere Reinigung verbrannt. Die erhaltenen analytischen Daten waren unverändert.

3'273 mg Sbst. (Chasmanthin *B* aus Chasmanthin,

10 mm und 110° getr.) 7'66 mg CO₂, 1'79 mg H₂O.

17'40 mg Sbst. (Chasmanthin *B* aus Acetylchas-

manthin I, 10 mm und 110° getr.) 40'72 mg CO₂, 9'53 mg H₂O.

24'470 mg Sbst. (Chasmanthin *B* aus Acetylchasmanthin I, auf 210° erhitzt, nicht weiter gereinigt) 57'35 mg CO₂, 13'49 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64'17, H 5'88.

Gef. „ 63'82, „ 6'12.

„ „ 63'82, „ 6'13.

„ „ 63'92, „ 6'16.

Acetylierung von Chasmanthin.

A) Mit Essigsäureanhydrid allein.

1 g Chasmanthin wurden mit 40 cm³ Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 160° erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und das bald kristallinisch werdende Rohprodukt (0'82 g) abfiltriert. Aus der Mutterlauge konnte kein anderes kristallisiertes Produkt gewonnen werden. Nach dem Umlösen aus Essigsäureanhydrid lag der Schmp. bei 290° unter Zersetzung (ab 270° Sintern). Das Acetylchasmanthin I ist in allen Lösungsmitteln, besonders in der Kälte sehr schwer löslich, so daß keine Drehungsbestimmung ausgeführt werden konnte. Im Gemisch mit dem weiter unten beschriebenen Acetylchasmanthin II tritt eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes ein; das gleiche ist bei einer Mischung mit Acetylpalmarin zu beobachten.

21'67 mg Sbst.: 50'36 mg CO₂, 11'31 mg H₂O.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. C 63'45, H 5'81.

Gef. „ 63'38, „ 5'84.

Die Äquivalentgewichtsbestimmungen wurden, wie beim Chasmanthin S. 17 beschrieben, durchgeführt.

0'1087 g Sbst.: 5'33 cm³ 1/10 n NaOH 2 Stunden erhitzt. — 0'5229 g Sbst.: 25'75 cm³ 1/10 n NaOH 15 Minuten erhitzt.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. Äquiv.-Gew. 208.

Gef. „ 204, 203'1.

Bei der Verseifung des Acetylchasmanthin I entsteht in der Hauptmenge Chasmanthin *B*. Die nach der Verseifung anfallenden alkalischen Lösungen wurden mit HCl übersäuert und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Die Rohprodukte schmelzen bei ca. 170° unter Aufschäumen. Deren Mutterlauge wurde noch mit Essigester ausgeschüttelt und so noch geringe Mengen des

gleichen Stoffes gewonnen. Das Rohchasmanthin *B* wurde durch Behandeln mit Essigester von kleinen Mengen höherschmelzender, schwerer löslicher Stoffe, die vermutlich zum Großteil Chasmanthin *A* sind, befreit. Die in Essigester gelöste Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst. Der Schmelzpunkt solcher Präparate lag ziemlich konstant bei 172° unter Aufschäumen, die Drehwerte wurden aber nicht völlig konstant gefunden, sondern schwankten von ca. $25\text{--}30^{\circ}$. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei den Präparaten von Chasmanthin *B* aus Chasmanthin gewonnen beobachtet.

B) Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

0.5 g Chasmanthin wurden mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid und 1.5 g Natriumacetat 4 Stunden auf 160° erhitzt, dann mit Wasser zersetzt. Das Rohprodukt zeigte nach öfterem Umlösen aus Alkohol und Aceton den Schmp. 272° , ab 255° Sintern. Der Schmelzpunkt ist aber noch nicht konstant.

24.17 mg Sbst.: 56.05 mg CO_2 , 12.83 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Ber. C 63.45 , H 5.81 .

Gef. „ 63.25 , „ 5.94 .

Bei zwei verschiedenen Präparaten wurde in trockenem Pyridin Drehwerte von $+30.06^{\circ}$ und $+29.39^{\circ}$ gefunden.

Mit Acetylchasmanthin I gemischt tritt deutliche Depression des Schmelzpunktes ein, nicht aber bei einer Mischung mit dem später beschriebenen Acetylpalmarin.

Acetylierung von Chasmanthin *A*.

Beim Chasmanthin *A* ist es gleichgültig, ob man mit Essigsäureanhydrid allein oder unter Zusatz von Natriumacetat acetyliert. Die Reaktion wurde, wie oben beschrieben ausgeführt. Die Schmelzpunkte der nach beiden Methoden gewonnenen Präparate lagen bei 272° und gaben untereinander oder mit Acetylchasmanthin II oder mit Acetylpalmarin gemischt keine Depression, wohl aber eine solche in der Mischung mit Acetylchasmanthin I.

Acetylierung von Chasmanthin *B*.

Hier wurden genau die gleichen Beobachtungen wie beim Chasmanthin *A* gemacht. Es ist gleichgültig, wie die Acetylierung vorgenommen wird. Die Präparate zeigen die gleichen Eigenschaften, wie die bei der Acetylierung des Chasmanthins *A* gewonnenen.

Acetylierung von Palmarin.

A) Mit Essigsäureanhydrid allein.

0.2 g Palmarin wurden mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Umlösen aus Essigsäureanhydrid lag der Schmp. bei 272°, ab 264° Sintern. Ausbeute 0.15 g. In trockenem Pyridin ergab sich ein $[\alpha]_D = +12.65^\circ$.

22.275 mg Sbst.: 5.42 cm³ 1/100 n Na₂S₂O₈.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. COCH₃ 10.33.

Gef. „ 10.47.

Auch die Äquivalentgewichtsbestimmungen zeigen neben der Lactongruppe des Palmarins nur eine Acetylgruppe an. Sie wurden wie schon oben beschrieben durchgeführt. Erhitzungsdauer am Wasserbad: 5 Stunden.

20.72 mg Sbst.: 1.07 cm³ n/10 NaOH. — 20.93 mg Sbst.: 1.07 cm³ n/10 NaOH.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. Äquiv.-Gew. (2 saure Gruppen) 208.

Gef. „ (2 „ „) 193.7, 195.6.

B) Mit Zusatz von Natriumacetat.

0.2 g Palmarin wurden mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid und 0.5 g Natriumacetat 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Das aus Essigsäureanhydrid umgelöste Produkt schmolz bei 274°, ab 264° Sintern.

17.24 mg Sbst.: 39.89 mg CO₂, 8.98 mg H₂O. — 20.276 mg Sbst.: verbrauchten bei der Äquiv.-Gew. Best. 1.03 cm³ 1/10 n NaOH.

C₂₂H₂₄O₈. Ber. C 63.46, H 5.81, Äquiv.-Gew. (2 saure Gruppen) 208.

Gef. „ 63.10, „ 5.83, „ (2 „ „) 197.

In trockenem Pyridin ergab sich ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +12.82^\circ$.

Methylierung von Chasmanthin, Chasmanthin A und B.

Jeder der drei Stoffe wurde auf genau die gleiche Weise methyliert. 0.2 g Substanz wurden mit 3.4 cm³ Alkohol und 2.8 cm³ 10%iger NaOH in Lösung gebracht und dann fünfmal mit je 0.7 g Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge der obigen Lauge in der Wärme versetzt. Nach dem Ansäuern wurde das ausgefällte Rohprodukt noch mehrmals aus verdünntem Aceton umgelöst. Aus Chasmanthin erhielten wir Präparate, die bei gleicher analytischer Zusammensetzung wechselndes Drehungsvermögen zeigten:

I. Schmp.	275—280°	$[\alpha]_D = +46'72''$	OCH_3
II. "	270—280°	"	$= +49'56''$
III. "	270—284°	"	$= +48'54''$, 7'77
IV. "	267—271°	"	$= +44'68''$, 7'89.

Die Äquivalentgewichtsbestimmungen zeigten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen am Chasmanthin eine Lactongruppe an:

83'5 mg Sbst.: verbrauchten 2'22 cm³ n/10 NaOH.

Gef. Äquiv.-Gew. 376.

Bei der Methylierung von Chasmanthin *A* wurde ein Methyläther erhalten, der als Rohprodukt bei 260° schmolz und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +44'46''$ zeigte.

Aus Chasmanthin *B* wurde ein bei 278° schmelzendes Rohprodukt erhalten, dessen Schmelzpunkt sich nach mehrmaligem Umlösen auf 290° steigerte. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +48'32''$. Ein anderes Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt aber nur ein $[\alpha]_D = +45'50''$.

Hydrierung von Chasmanthin.

Sie wurde schon von FEIST⁹ beschrieben. Doch sind in seiner Arbeit keine quantitativen Angaben enthalten, die hier wesentlich sind. Die Hydrierung führt zu keinem einheitlichen Produkt, sondern es entstehen allem Anschein nach Stereoisomengemische, wie bei der Hydrierung von Columbin und Palmarin.

0'5027 g Chasmanthin wurden in Eisessig mit 0'2 g Pd-Mohr hydriert. In 4 Stunden waren fast 3 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Eisessig wurde der Rückstand mit 10% iger Na₂CO₃-Lösung aufgenommen und diese Lösung, in der sich nur sehr wenig ungelöste Substanz zeigte, mit Essigester durchgeschüttelt. In dieser Lösung befanden sich nur geringe Mengen (0'07 g) eines Neutralstoffes, der noch nicht näher untersucht wurde.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fielen 0'18 g eines kristallisierten Stoffes aus, der bei 200° stark sinterte, aber erst bei 246° völlig klar geschmolzen war. Aus der Mutterlauge dieser Substanz *A* wurden noch 0'1 g des gleichen Produktes gewonnen. Nach dreimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol, wobei die Menge sehr stark zurückging, stieg der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Substanz auf 259°. Es ist aber schon ab 240° starkes Sintern zu beobachten und es ist auch noch diese Substanz wahrscheinlich sterisch nicht völlig einheitlich. FEIST gibt für sein

⁹ l. c.

Präparat den Schmp. 258° an. Die Hydrochasmanthinsäure ist in 10% iger NaOH auch beim Kochen beständig.

3'970 mg Sbst.: 9'235 mg CO₂, 2'64 mg H₂O. — 27'97 mg Sbst.: verbrauchten in der Kälte 7'18 cm³ 1/100 n NaOH.

C₂₀H₂₈O₇. Ber. C 63'12, H 7'42, Äquiv.-Gew. 380.

Gef. „ 63'44, „ 7'43, „ 389'4.

Die Methylierung dieser Hydrochasmanthinsäure mit Dimethylsulfat führte zu der schon von FEIST beschriebenen Methylverbindung von Schmp. 195°.

Veresterung mit Diazomethan lieferte einen Monomethylester, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umlösen bei 180°, ab 173° Sintern (FEIST 172°) lag; das Drehungsvermögen wurde zu $[\alpha]_D = -11'23^\circ$ gefunden.

Die gleiche Hydrochasmanthinsäure erhält man auch, wie weiter unten beschrieben, bei der alkalischen Verseifung des Hydrierungsproduktes von Acetylchasmanthin I.

Hydrierung des Acetylchasmanthins I.

0'3816 g Acetylchasmanthin I wurden fein gepulvert in 50 cm³ Eisessig suspendiert und nach Zugabe von 0'12 g Pd-Mohr hydriert. Nach rascher Aufnahme von 2'87 Mol Wasserstoff war die Hydrierung beendet. Nun wurde der Eisessig abgedampft und das Neutralprodukt (0'04 g) durch Behandeln mit 10% iger Na₂CO₃ in der üblichen Weise abgetrennt. Die angesäuerte Lösung wurde mit Essigester ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der getrockneten Lösung blieb ein Öl zurück, das blasig erstarrte und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach Erreichung der Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator wurde der Rückstand (0'3377 g) in absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit 1/10 NaOH titriert. Es wurden dabei 8'08 cm³ der Lauge verbraucht, woraus sich das Äquivalentgewicht zu 417 gegen das für C₂₂H₃₀O₈ berechnete von 422 ergibt. Die Abspaltung der Acetylgruppe wurde durch dreistündiges Kochen auf dem Wasserbad mit überschüssiger Lauge erreicht. Aus dem Gesamtverbrauch an Lauge ergibt sich ein Äquivalentgewicht von 192; für 2 saure Gruppen in der Verbindung C₂₂H₃₀O₈ ist 211 berechnet.

Beim Ansäuern der Verseifungslösung wurden 0'25 g eines kristallisierten Stoffes erhalten, der einen Schmp. von 190—210° zeigte. Nach mehrmaligen Umlösen aus verdünntem Alkohol konnte er auf 254°, ab 230° Sintern erhöht werden. Im Gemisch

mit der oben erwähnten Hydrochasmanthinsäure trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

Zum weiteren Vergleich wurde noch der mit Diazomethan hergestellte Ester (*a*) mit dem vorher beschriebenen Ester der Hydrochasmanthinsäure (*b*) verglichen.

	Schmp.	$[\alpha]_D$
Ester <i>a</i>	168—176°	—10'41°
„ <i>b</i>	173—180°	—11'23°

Der Mischschmp. von *a* und *b* lag bei 168—177°.

3'189 mg Subst. (Ester *a*): 1'41 cm³ *n*/30 Na₂S₂O₃.

C₂₁H₃₀O₇. Ber. OCH₃ 7'87.

Gef. „ 7'59.

Mit Hydropalmarinsäure bzw. deren Ester ergab die eben beschriebene Hydrosäure bzw. deren Ester deutliche Depression. Auch die Drehwerte dieser Verbindungen zeigen die Verschiedenheit deutlich an.

Die früher beschriebene Hydropalmarinsäure vom Schmp. 213—218° wurde mit Diazomethan verestert, und durch Umlösen aus Alkohol zwei Fraktionen erhalten, die sich bei gleicher analytischer Zusammensetzung deutlich durch ihren Schmelzpunkt und Drehung unterscheiden. Es ist also auch die Hydropalmarinsäure, so wie vermutet, ein Stereoisomerenngemisch.

I. Fraktion	Schmp. 193°, Sintern ab 185°	$[\alpha]_D = +40'54^\circ$
II. „	„ 182°, „ „ 175°	„ = +42'16°

Hydrierung von Acetylcasmanthin II.

0'5023 g eines Acetylproduktes vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +29'39^\circ$ und vom Schmp. 271° wurden in Eisessig suspendiert und nahmen mit Palladiummohr als Katalysator rasch 2'77 Mole Wasserstoff auf. Nach dem Verdampfen des Eisessigs blieb eine kristallisierte Substanz zurück, die mit Natriumcarbonat behandelt wurde. Der darin unlösliche Stoff (0'149 g) wurde noch nicht näher untersucht; die alkalische Lösung ergab beim Ansäuern 0'28 g einer Säure, aus deren Filtrat sich noch 0'04 g der gleichen Verbindung gewinnen ließen. Aus Alkohol umgelöst schmolz sie bei 275° nach längerem vorhergehenden Sintern.

17'62 mg Subst.: 40'12 mg CO₂, 11'36 mg H₂O. — 0'1033 g verbrauchten in der Kälte 2'30 cm³ *n*/10 NaOH.

C₂₂H₃₀O₈. Ber. C 62'51, H 7'16, Äquiv.-Gew. 422.

Gef. „ 62'10, „ 7'22, „ 449.

Der Mischschmelzpunkt mit der später zu beschreibenden Acetylhydropalmarinsäure (Schmp. 271° nach längerem Sintern) ergab keine Depression. Auch die Drehwerte stimmen unter den auf Seite 13 gemachten Einschränkungen überein.

	$[\alpha]_D$
Hydrierungsprodukt des Acetylchasmanthins II . .	+ 39°17'
„ „ Acetylpalmarins	+ 37°04'.

Zur Gewinnung der acetylfreien Verbindung wurde das Hydrierungsprodukt des Acetylchasmanthins II mit überschüssiger Lauge am Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Es ergab sich ein Äquivalentgewicht von 207 gegen ein berechnetes von 211. Nach der Titration wurde im Vakuum etwas eingengt, angesäuert und ausgeäthert. Die erhaltene Säure zeigte einen Schmp. von 210°, ab 200° Sintern. Mit Hydropalmarinsäure (Schmp. 213—215°) gemischt, wurde keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet. Der mit Diazomethan hergestellte Ester schmolz nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 190°, ab 176° Sintern. (Keine Depression mit dem Methylester der Hydropalmarinsäure). Die Drehung wurde etwas höher $[\alpha]_D = +46°21'$ gefunden.

Hydrierung von Acetylpalmarin.

0·4522 g Acetylpalmarin wurden in 70 cm³ Eisessig suspendiert mit 0·2 g Palladiummohr hydriert. Nach der rasch erfolgten Aufnahme von 2·98 Mol Wasserstoff wurde in der üblichen Weise das Neutralprodukt (0·04 g) von der entstandenen Hydroacetylpalmarinsäure (0·34 g) abgetrennt. Sie zeigte nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 271°, ab 250° Sintern und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +37°04'$.

20·25 mg Sbst.: 46·28 mg CO₂, 13·02 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₈. Ber. C 62·51, H 7·16.

Gef. „ 62·33, „ 7·19.

Bei der Äquivalentgewichtsbestimmung wurde bei der Titration in der Kälte ein Wert von 445·8 (Ber. für C₂₃H₃₀O₈ 422) gefunden. Zur Abspaltung der Acetylgruppe wurde mit einem Überschuß von 1/10 n NaOH 6 Stunden am Wasserbad erhitzt und ein Äquivalentgewicht von 206 (Ber. 211) gefunden. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fielen Kristalle aus, die bei 215° schmolzen (ab 204° Sintern), das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +46°52'$ zeigten und im Gemisch mit der Hydropalmarinsäure, die wir durch Verseifung des Hydroproduktes von Acetylchasmanthin II erhalten hatten, keine Schmelzpunktdepression ergab.

Auch die Methylester der beiden Hydrosäuren ergaben keine Depression.

Es wurde auch noch Hydropalmarinsäure mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Auch die so erhaltene Verbindung erwies sich erwartungsgemäß mit der durch direkte Hydrierung des Acetylpalmarins gewonnene Verbindung für identisch.

Hydrierung von Chasmanthin A und B.

0.2117 g Chasmanthin A wurden in 15 cm³ Eisessig mit Palladiumkohle hydriert. Wasserstoffaufnahme 2.84 Mol. Die Trennung von Neutralprodukten und Säuren erfolgte in der üblichen Weise. Es wurden 0.16 g einer Säure erhalten, die nach einmaligem Umlösen bei 218°, nach Sintern ab 211° schmolz, und auch in der Mischung mit Hydropalmarinsäure keine Schmelzpunktdepression ergab. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +26.57^\circ$. Der Methylester schmolz nach einmaligem Umlösen bei 175–180° und gab mit Hydropalmarinsäuremethylester keine Depression.

Das zur Hydrierung verwendete Chasmanthin B war durch Verseifung des Acetylpalmarins gewonnen worden. Die Hydrierung wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Das saure Hydrierungsprodukt schmolz bei 215° und zeigte keine Depression mit Hydropalmarinsäure. Auch der Methylester liefert keine Schmelzpunktdepression mit Hydropalmarinsäureester. Das Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = +44.65^\circ$.

Hydrierung des Methylchasmanthins.

Zur Hydrierung wurde ein durch Methylierung von Chasmanthin gewonnenes Präparat vom Schmp. 280° und dem $[\alpha]_D = +47^\circ$ verwendet. Bei der Hydrierung in Eisessig wurden 3 Mol Wasserstoff aufgenommen. Die Trennung der sauren und neutralen Produkte wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Die Hydro-methylchasmanthinsäure schmolz bei 252°, ab 245° Sintern und zeigte ein $[\alpha]_D = +56^\circ$.

17.11 mg Sbst.: 39.92 mg CO₂, 11.84 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₇. Ber. C 63.92, H 7.67.

Gef. „ 63.63, „ 7.74.

Der mit Diazomethan hergestellte Ester schmolz bei 140°, ab 132° Sintern und gab mit dem Methylester der Methylhydropalmarinsäure (Schmp. 142°, ab 137° Sintern) keine Depression.