

275. Die Glycoside von *Adenium Boehmianum* Schinz¹⁾.

Glykoside und Aglykone, 101. Mitteilung²⁾³⁾

von J. C. Hess (†), A. Hunger und T. Reichstein.

(18. IX. 52.)

Adenium Boehmianum Schinz ist eine besonders im südwestlichen Afrika heimische Apocynacee, deren eingedickter Milchsafte von gewissen Stämmen zur Pfeilgiftbereitung verwendet wird⁴⁾⁵⁾⁶⁾. Nach Schinz⁵⁾ wird das Gift von den Ovambo als „eZuja“ bezeichnet. Boehm⁶⁾ erhielt solches Gift direkt von Dr. Hans Schinz. Er zeigte, dass es stark herzwirksame Stoffe enthält⁷⁾, und isolierte daraus in 6% Ausbeute⁸⁾ das krist. digitalisartig wirksame Echujin. Er fand, dass dieser Stoff mit Säuren äusserst leicht in Zucker und ein krist. Aglykon gespalten wird, das er Echujetin nannte. Weitere chemische Untersuchungen sind über die Pflanze, soweit uns bekannt, nicht ausgeführt worden. Wir beschreiben im folgenden die Analyse von *Adenium Boehmianum*, wobei neben anderen Stoffen als Hauptprodukt ein Triglykosid isoliert wurde, das nach seinen Eigenschaften mit dem Echujin von Boehm identisch sein dürfte. Eine absolut sichere Aussage über die Identität ist ohne direkten Vergleich nicht möglich, da Boehm keine Derivate beschrieb. Ausser den Löslichkeiten, der biologischen Wirkung und der Farbreaktion mit H₂SO₄ stimmen insbesondere aber auch die Verbrennungswerte sehr genau überein, so dass wir glauben, auch unser Präparat als Echujin bezeichnen zu dürfen. Die Konstitution wurde aufgeklärt.

Beschaffung des Pflanzenmaterials.

Wir erhielten von Herrn W. Triebner zwei ganze Pflanzen, die er im Oktober 1945 auf dem Granithügel 25 Meilen westlich Okahandja (in der Nähe von Grossbarmen), SW.-Afrika, gesammelt und 5 Jahre in seinem Garten in Windhoek kultiviert hat⁹⁾. Herr Triebner

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des leider allzufrüh verstorbenen J. C. Hess, die er noch kurz vor seinem plötzlichen Tod abschliessen, aber nicht mehr einreichen konnte.

²⁾ 100. Mitteilung, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **35**, 1560 (1952).

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

⁴⁾ L. Lewin, Die Pfeilgifte p. 259, 312, 343, 391, 397 (Leipzig 1923).

⁵⁾ H. Schinz, Beitrag zur Kenntnis der Flora von Deutsch-Südwestafrika und der angrenzenden Gebiete. III. Sep. aus Verhandl. des botan. Vereins der Provinz Brandenburg, **30**, 1. Okt. 1888. Zitiert nach ⁶⁾.

⁶⁾ R. Boehm, Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 165 (1890).

⁷⁾ Vgl. auch K. Hedbom, Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 339 (1901).

⁸⁾ Die Isolierung war verlustreich; Boehm⁶⁾ schätzt den Gehalt auf ca. 10%.

⁹⁾ Durchschnittliche Regenmenge 350 mm jährlich. Tiefste Wintertemperatur bis -15°, was aber nur selten und für kurze Zeit vorkommt.

ist ein Spezialist auf dem Gebiet der südafrikanischen Succulenten, der die Pflanzen selbst genau kennt.

Die zwei Pflanzen wurden am 20. Nov. 1950 gut in Holzwolle verpackt verschifft und kamen am 1. Februar 1951 fast unversehrt in Basel an. 180 g leicht angefaulte Anteile wurden entfernt. Die Hauptmenge (5,8 kg) wurde sofort in Scheiben zerschnitten und in Alkohol eingelegt und bis zur Verarbeitung (23. Februar 1951) bei ca. 15° stehengelassen.

Extraktion.

Das unter Alkohol zerkleinerte Material wurde erschöpfend mit 70-proz. Alkohol extrahiert, der Extrakt mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gereinigt und bei $\text{pH} = 6$ im Vakuum vom Alkohol befreit. Die erhaltene wässrige Suspension wurde mit Petroläther, Äther, Chloroform und Chloroform-Alkohol-(2:1)¹⁾ ausgeschüttelt. Die wässrige Phase war hierauf glykosidfrei und wurde verworfen. Die wie üblich gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen:

4,9 g (= 0,0845%) Petrolätherextrakt (nicht weiter untersucht).

7,1 g (= 0,122%) Ätherextrakt, kaum bitter, Wirksamkeit ca. wie Ouabain³⁾.

2,43 g (= 0,042%) Chloroformextrakt, bitter, Wirksamkeit ca. $\frac{1}{50}$ von Ouabain³⁾.

22,5 g (= 0,388%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt, stark bitter, Wirksamkeit ca. $\frac{1}{2}$ von Ouabain³⁾.

Isolierung der Glykoside.

Aus 6,9 g Ätherextrakt liessen sich durch direkte Kristallisation 1,32 g eines Glykosids erhalten. das mit dem von *Hartmann & Schlittler*^{e)} zuerst aus *Adenium somalense* isolierten Somalin (V) identisch war. Zur Charakterisierung wurde das Acetat (VI)^{d)} bereitet. Durch Chromatographie der Mutterlaugen liessen sich weitere 0,53 g gewinnen. Ausbeute 0,032 %.

Der Chloroformextrakt lieferte direkt keine Kristalle. 2 g davon gaben nach Chromatographie an Magnesiumsilikat-Kieselgur 145 mg eines wahrscheinlich neuen Glykosids, das wir Abobiosid nennen. 116 mg desselben Stoffes wurden bei der Chromatographie des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts erhalten. Ausbeute, auf ganze 5,8 kg umgerechnet, total 292 mg = 0,005 %.

Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gab bei der Chromatographie an Magnesiumsilikat-Kieselgur zunächst die oben erwähnten 116 mg Abobiosid. Die schwerer eluierbaren Hauptfraktionen gaben 6,19 g (= 0,107 %) krist. Echujin, dem, wie weiter gezeigt wird, die Formel I zukommt. Die reichlichen amorphen Mutterlaugen sowie eine Anzahl weitere Chromatographiefraktionen gaben noch sehr

¹⁾ Verhältnis der Volumteile; dies gilt für alle weiteren Verhältniszahlen.

²⁾ Von *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis*^{g)} zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

³⁾ Orientierende Prüfung am isolierten Froschherz. Wir danken der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, auch hier bestens für die Ausführung dieser Prüfung (9. u. 17. 4. 51).

starke *Raymond*-Reaktion. Da Vorversuche dafür sprachen, dass diese Anteile Digitalinum verum oder ein Monoacetat dieses Glykosids enthalten, wurden alle solchen Anteile vereinigt. Zur Entfernung der Reste des leicht hydrolysierbaren Echujins und Abobiosids wurden 11 g dieses Gemisches einer milden sauren Hydrolyse unterworfen. Die anschliessende Trennung gab:

2,38 g Chloroformextrakt B (vorwiegend Spaltprodukte der leicht hydrolysierbaren Glykoside)

5,4 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt B (vorwiegend schwer hydrolysierbare Glykoside)

3,45 g rohen Zuckersirup.

Aus dem Zuckersirup wurden nach Acetylierung und Chromatographie 0,65 g reines Strophanthotriose-octacetat (X) isoliert.

Aus dem Chloroform-Extrakt B liessen sich durch Chromatographie an Al_2O_3 467 mg Digitoxigenin (Spaltprodukt des Echujins) sowie 71 mg Anhydro-abogenin (XIX) gewinnen, das auch bei der sauren Hydrolyse von Abomonosid (XIII, siehe unten) neben Abogenin (XVII) erhalten wurde.

Ein Teil (1 g) des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts B wurde acetyliert und gab bei direkter Kristallisation 113 mg Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII). Chromatographie der Mutterlauge lieferte noch 94 mg desselben Stoffes (Totalausbeute 207 mg = 0,019 %) sowie 62 mg (= 0,0058 %) eines Nebenprodukts, das wir als Nebenprodukt-E-acetat¹⁾ bezeichnen, dessen Reinheit aber unsicher ist.

Insgesamt wurden somit aus den 5,8 kg frischem Pflanzenmaterial an Kristallen erhalten:

1,90 g²⁾ (= 0,0327%) Somalin (V);

0,292 g (= 0,0049%) Abobiosid (XIII);

6,19 g (= 0,107%) Echujin (I);

1,12 g²⁾ (= 0,019%) Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII);

0,335 g²⁾ (= 0,0058%) Nebenprodukt-E-acetat.

Die 0,467 g Digitoxigenin würden noch 1,06 g Echujin (I) und die 71 mg Anhydro-abogenin noch ca. 135 mg Abobiosid (XIII) entsprechen. Hauptglykosid ist demnach Echujin, dann folgen Somalin und Digitalinum verum. Die amorphen Mutterlaugen dürften noch weitere Glykoside enthalten, deren Isolierung bisher nicht gelang.

Konstitution des Echujins sowie Untersuchung der Nebenprodukte.

Das aus *Adenium Boehmianum* isolierte Somalin V erwies sich, wie erwähnt, mit dem Originalpräparat aus *Adenium somalense* als identisch³⁾ und gab bei milder saurer Hydrolyse wie dieses

¹⁾ Möglicherweise lag nicht ganz reines Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII) vor, siehe unten.

²⁾ Kleinere Menge aus aliquotem Teil isoliert, Ausbeute auf 5,8 kg umgerechnet.

³⁾ Wir danken Herrn Prof. E. Schlittler auch hier bestens für eine Probe authentischen Somalins.

Digitoxigenin (VII) und D-Cymarose (XII). Somalin wurde hier zuerst in einer tiefschmelzenden Modifikation erhalten, die sich bei längerem Liegen oder beim Impfen in die hochschmelzende Form überführen liess.

Für Echujin liess sich auf Grund folgender Resultate die Formel I ableiten. Die Analysenwerte passten auf die Formel $C_{42}H_{66}O_{17}$, mit einer Methoxylgruppe. Das UV.-Absorptionsspektrum (Maximum bei $217\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,19$) ist mit dem entsprechenden Molekulargewicht gut verträglich. Acetylierung gab ein krist. Acetat II, dessen Analysen auf die Formel $C_{56}H_{80}O_{24}$ passten. Durch Einwirkung von Strophanthobiase oder dem Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* lieferte Echujin unter Abspaltung von zwei Glucoseresten in guter Ausbeute Somalin (V). Durch milde saure Hydrolyse liess sich Echujin glatt in Digitoxigenin (VII)¹⁾ und einen krist. Zucker spalten, der mit der von *Stoll* u. Mitarb.²⁾ aus k-Strophanthosid erhaltenen Strophanthotriose (IX) identisch war. Zur Charakterisierung wurde er noch in das bekannte Octacetat (X)³⁾ dieses Zuckers übergeführt²⁾.

Mit Hilfe eines Glucosidase-Präparats aus Hefe gelang es *Stoll* u. Mitarb.⁴⁾, das k-Strophanthosid zum Diglykosid k-Strophanthin- β abzubauen. Mit einem solchen Enzympräparat liess sich auch Echujin (I) recht glatt in D-Glucose und ein Diglykosid spalten, das wir Echubiosid (III) nennen. Dasselbe Resultat wurde auch mit *Takadiastase*³⁾ aus *Aspergillus oryzae* erhalten. Auch hier blieb die Hydrolyse praktisch bei der Diglykosidstufe (III) stehen. Echubiosid (III) liess sich durch ein krist. Tetracetat IV charakterisieren.

Um einen Einblick in die Verknüpfungsart der zwei Glucose-Reste in I zu erhalten, wurde die aus I erhaltene Octacetyl-strophanthotriose einer milden Acetolyse mit $ZnCl_2$ unterworfen, wobei der Cymarose-Anteil offenbar zerstört wird. In 26% Ausbeute liess sich hierauf α -Octacetyl-gentiobiose (XI) isolieren⁴⁾. Dasselbe Octacetat (XI) wurde auch durch Acetolyse von Thevetin⁵⁾, von Tanghinosid⁶⁾ und von Odorotriosid-G-octacetat⁷⁾ erhalten. Da eine Um-

¹⁾ Digitoxigenin (VII) dürfte schon *Boehm* (loc. cit.) bei milder saurer Hydrolyse von Echujin erhalten haben. Er nannte den Stoff Echujetin und beschrieb ihn als grosse, dicke sechseckige Platten oder sechseckige Prismen aus Alkohol-Äther, Smp. 228–230° (unkorr.), unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Diese Beschreibung würde auf Digitoxigenin passen; leider gibt er keine Drehung an. Seine Analyse ist falsch (C-Wert ca. 5% zu tief).

²⁾ Wir danken Herrn Prof. *A. Stoll* auch hier für die Überlassung von Octacetyl-strophanthotriose für die Mischproben.

³⁾ Es wurde ein von der *Schweizerischen Ferment AG.*, Basel, freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat verwendet, wofür auch hier bestens gedankt sei.

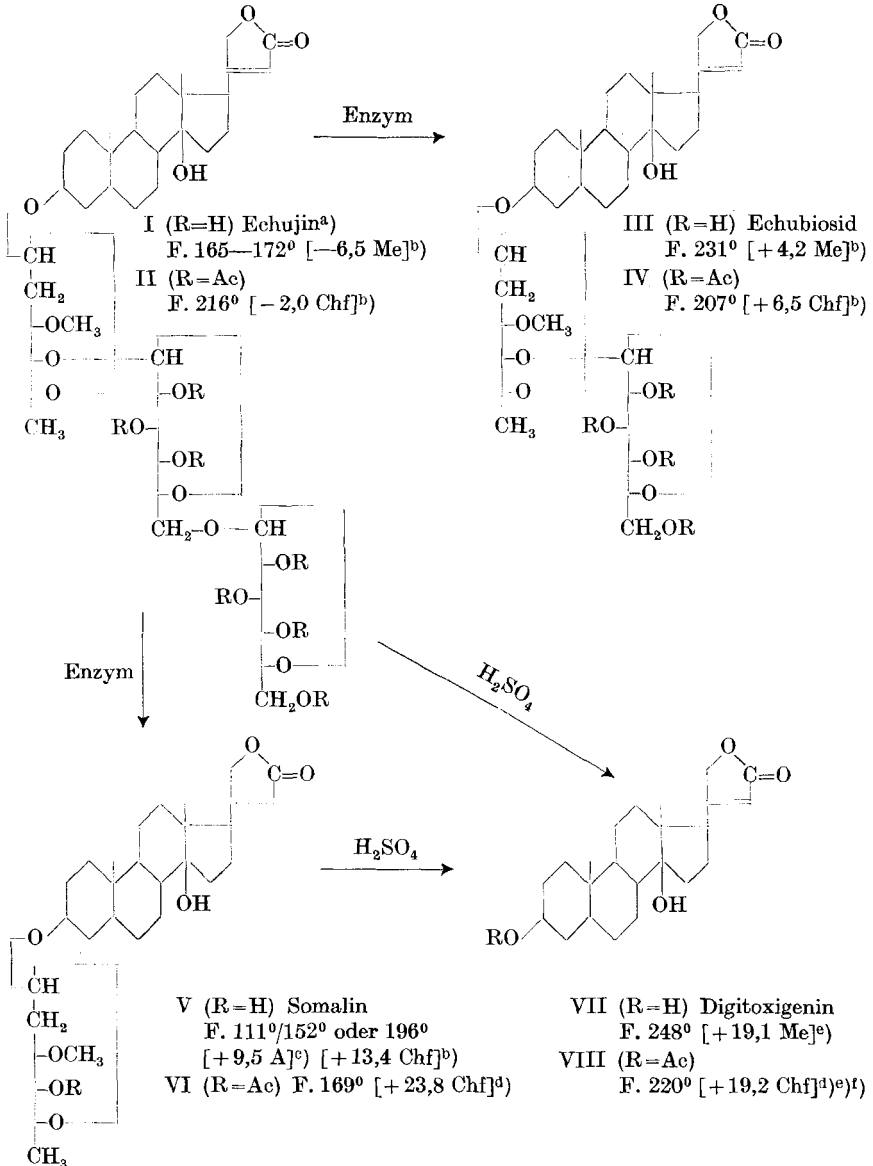
⁴⁾ Die Mutterlaugen wurden nicht chromatographiert, so dass die wahre Ausbeute sicher höher ist.

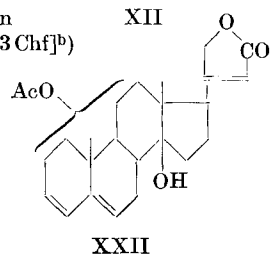
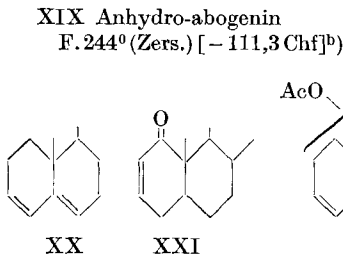
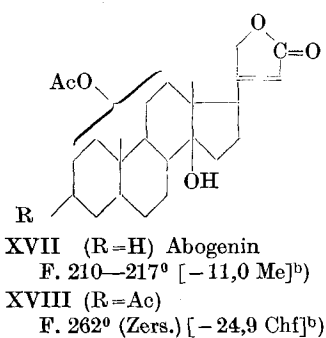
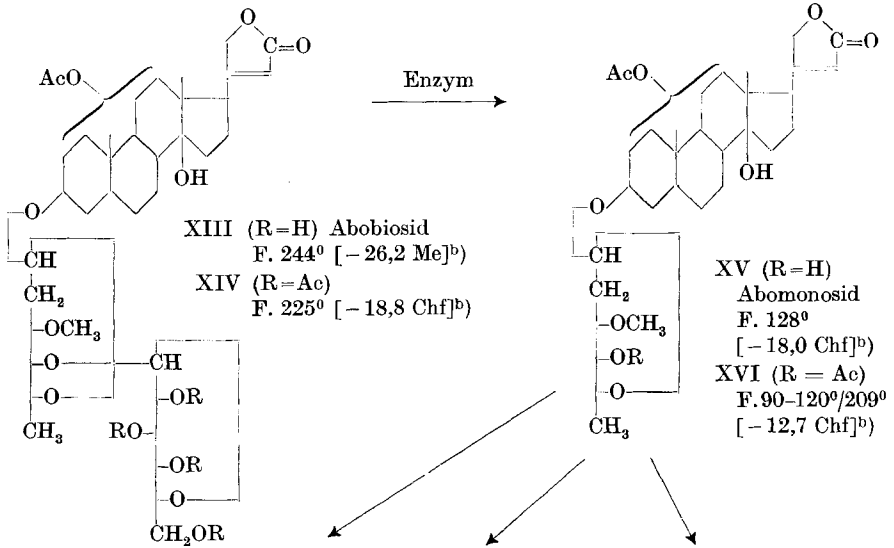
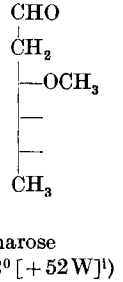
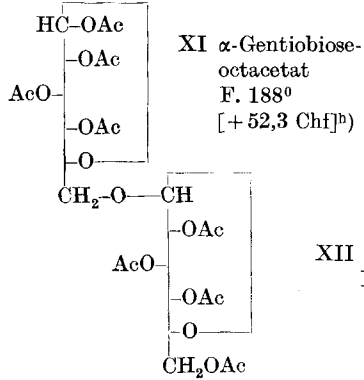
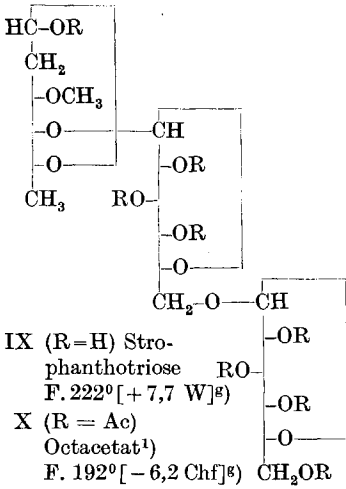
⁵⁾ *R. Tschesche*, B. **69**, 2368 (1936).

⁶⁾ *M. Frèrejacque & V. Hasenfratz*, C. r. **225**, 268 (1948).

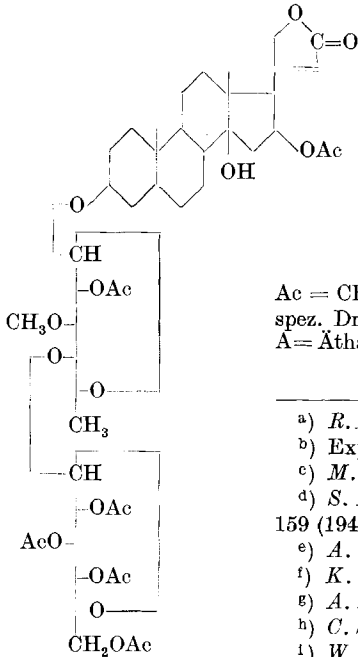
⁷⁾ *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 687 (1952).

lagerung während der Acetolyse nicht ausgeschlossen ist, folgt aus diesem Ergebnis nicht notwendig, dass Gentiobiose als solche bereits im Echujin (I), mithin auch im k-Strophanthosid sowie in der Strophanthotriose (IX) vorgebildet ist. Hingegen glauben wir, dass ein Platzwechsel der Zuckerreste in so hoher Ausbeute äusserst unwahrscheinlich ist, dass im Echujin somit die letzten zwei Glucose-Anteile in 1,6-Stellung miteinander verbunden sind. Unsicher bleibt,





¹⁾ Die Drehung spricht dafür, dass das α -Octacetat vorliegt, daher entsprechend formuliert.



XXIII Digitalinum-verum-hexacetat
F. 155°/220° [−17,4 Chf]^k)

Ac = CH₃CO—; die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: A = Äthanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, W = Wasser

- a) *R. Boehm*, Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol. **26**, 165 (1890).
 b) Exper. Teil dieser Arbeit.
 c) *M. Hartmann & E. Schlittler*, Helv. **23**, 548 (1940).
 d) *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Pharmac. acta Helv. **24**, 159 (1949).
 e) *A. Windaus & G. Stein*, B. **61**, 2436 (1928).
 f) *K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **30**, 1508 (1947).
 g) *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis*, Helv. **20**, 1484 (1937).
 h) *C. S. Hudson & J. M. Johnson*, Am. Soc. **39**, 1272 (1916).
 i) *W. A. Jacobs*, J. Biol. Chem. **88**, 519 (1930).
 k) *A. Windaus & E. Haack*, B. **62**, 475 (1929).

ob sie ursprünglich β -glucosidisch verknüpft waren, also als Gentiobiose vorlagen, oder α -glucosidisch als Isomaltose (= Brachiose)¹⁾), wobei eine Umlagerung der α -glucosidischen Bindung in die β -glucosidische erst bei der Acetolyse eingetreten wäre³⁾. *Stoll* u. Mitarb.^{g)} haben auf Grund der Tatsache, dass k-Strophanthosid mit der Glucosidase aus Hefe zum Diglykosid k-Strophanthidin- β abgebaut wird, geschlossen, dass der äusserste Glucoserest mit dem übrigen Teil der Molekel α -glucosidisch verknüpft ist, da es bekannt ist, dass die Glucosidase aus Hefe vorwiegend α -Glucoside spaltet. In gleicher Richtung würden scheinbar auch unsere positiv verlaufenen Spaltversuche von Echujin mit Takadiastase deuten, da auch diese vorwiegend α -Glucoside spaltet. Dagegen spricht aber der Vergleich der molekularen Drehungen von Echujin (I), Echubiosid (III), Somalin (V) und Digitoxigenin (VII). Die Berechnung nach *Klyne*⁴⁾ ergibt folgende Werte:

¹⁾ *L. W. Georges, I. L. Müller & M. L. Wolfrom*, Am. Soc. **69**, 473 (1947); *M. L. Wolfrom, L. W. Georges & I. L. Müller*, Am. Soc. **71**, 125 (1949); *M. L. Wolfrom, J. T. Tyree, T. T. Galkowski & A. N. O'Neill*, Am. Soc. **73**, 4927 (1951).

²⁾ *E. M. Montgomery, F. B. Weakley & G. E. Hilbert*, Am. Soc. **69**, 2249 (1947); **71**, 1682 (1949).

³⁾ Dies soll später durch Synthese geprüft werden.

⁴⁾ *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet., Biochem. J. **47**, xli (1950).

Substanz		$[M]_D$
Echujin (I)	$[\alpha]_D^{20} = - 6,5^0 \pm 2^0$	Gef. $- 54,8^0 \pm 17^0$ (Me)
Echubiosid (III)	$[\alpha]_D^{21} = + 4,2^0 \pm 2^0$	„ $+ 28,6^0 \pm 13^0$ (Me)
Somalin (V)	$[\alpha]_D^{19} = + 9,5^0$	„ $+ 49,2^0 \pm \text{ca. } 10^0$ (A) ^e)
Digitoxigenin (VII)	$[\alpha]_D^{17} = + 19,1^0$	„ $+ 71,5^0 \pm \text{ca. } 10^0$ (Me) ^e)
I—III Drehungsbeitrag der letzten D-Glucose in I		„ $- 83,4^0 \pm 30^0$ (Me)
III—V =	„ des Glucoseanteils in III.	„ $- 20,6^0 \pm 23^0$
V—VII =	„ des Cymaroseanteils in V	„ $- 22,3^0 \pm 20^0$
α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$	$[\alpha]_D^{20} = + 158,9^0 \pm ?$	Gef. $+ 270^0 \pm ?$ (W) ¹⁾
β -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$	$[\alpha]_D^{20} = - 34,2^0 \pm ?$	„ $- 58^0 \pm ?$ (W) ¹⁾
α -Methyl-D-cymarosid- $\langle 1,5 \rangle$	$[\alpha]_D^{17} = + 212,0^0 \pm 2^0$	Gef. $+ 372^0 \pm 4^0$ ²⁾
β -Methyl-D-cymarosid- $\langle 1,5 \rangle$	(nicht bekannt)	geschätzt $+ 22^0 \pm 50^0$

Alle drei Drehungsbeiträge sind negativ und stimmen recht gut mit den molekularen Drehungen von β -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ und β -Methyl-D-cymarosid- $\langle 1,5 \rangle$ überein, während die entsprechenden α -Methyl-Derivate ganz abweichende, stark positive Werte zeigen. Dies spricht sehr stark dafür, dass sämtliche glykosidischen Bindungen in den genannten Stoffen in der β -Form vorliegen. Die Acetolyse wäre demnach ohne Umlagerung verlaufen.

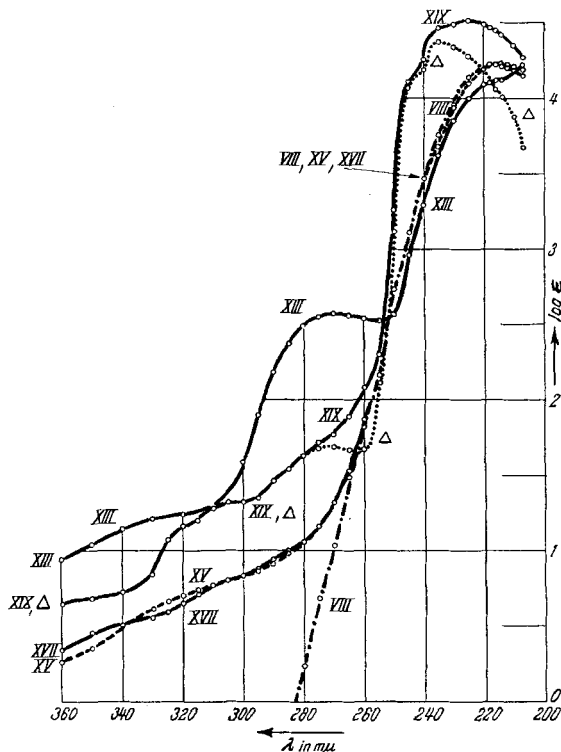
Abobiosid wurde nur in kleiner Menge erhalten und seine Konstitution konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Die vorgeschlagene hypothetische Partialformel XIII stützt sich ausser auf Analogien auf folgende Befunde. Abobiosid gab positive *Legal*-Reaktion, die *Keller-Kilian*-Reaktion war negativ. Die Analyse passte auf die Formel $C_{36}H_{56}O_{14}$ mit einer Methoxylgruppe, doch war das Analysenpräparat nicht völlig einheitlich und Formel $C_{38}H_{58}O_{14}$ ist auf Grund der Abbauresultate wahrscheinlicher. Im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIII) war neben der normalen Bande bei ca. 216 m μ , $\log \epsilon = 4,11$ noch eine zweite mit einem Maximum bei 270 m μ , $\log \epsilon = 2,57$ sichtbar, die auf eine Verunreinigung (ca. 2 %) mit einem 16-Anhydroderivat³⁾ hinwies. Abobiosid gab ein krist. Acetat XVI, dessen Analysen auf die Formel $C_{46}H_{66}O_{19} \pm C_2H_2O$ passten. Auf Grund der Abbauresultate ist aber Formel $C_{46}H_{66}O_{18}$ wahrscheinlicher. Mit dem Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* liess sich Abobiosid glatt spalten. Es entstand das krist. Abomonosid (XV), dessen Analysen ungefähr auf die Formeln $C_{30}H_{46}O_{3-9}$ oder besser auf $C_{32}H_{48}O_9$ passten. Es gab

¹⁾ C. N. Riiber, B. 57, 1797 (1924).

²⁾ H. R. Bolliger & P. Ulrich, Helv. 35, 93 (1952).

³⁾ Vgl. A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 33, 76 (1950).

positive (blaue) *Keller-Kiliani*-Reaktion und zeigte im UV. (vgl. Kurve XV) nur noch die kurzwellige Absorptionsbande, ohne Inflexion bei 270 $m\mu$. Es lieferte ein krist. Acetat XVI, dessen Analyse ungefähr auf $C_{34}H_{50}O_{10}$ passte.



Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve VIII = Digitoxigenin-acetat (VIII), Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,22$, berechnet auf $C_{25}H_{36}O_5 = 416,52$.
- Kurve XIII = Abobiosid (XIII), Maximum bei 270 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,57$, Inflexion bei 214–218 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,11$, berechnet auf $C_{38}H_{58}O_{14} = 738,84$.
- Kurve XV = Abomonosid (XV), Maximum bei 213 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,22$, berechnet auf $C_{32}H_{48}O_9 = 576,70$.
- Kurve XVII = Abogenin (XVII), Maximum bei 216 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,20$, berechnet auf $C_{25}H_{36}O_6 = 432,54$.
- Kurve XIX = Anhydro-abogenin (XIX), Maximum bei 225 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,52$, berechnet auf $C_{25}H_{32}O_5 = 412,51$.
- Kurve Δ = $\log(\epsilon_{XIX} - \epsilon_{VIII})$, Differenzkurve von XIX und VIII, Maximum bei ca. 233 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,37$. Ob dem kleinen Maximum bei 272 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,70$ reale Bedeutung zukommt, ist fraglich.

Milde saure Hydrolyse von Abomonosid (XV) gab D-Cymarose (X), die als Cymaronsäure-phenylhydrazid charakterisiert wurde,

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer Modell DU.

und ein Geningemisch, aus dem sich durch Chromatographie ca. 50% Abogenin (XVII) und ca. 20% Anhydro-abogenin (XIX) isolieren liessen. Abogenin gab mit Tetranitromethan keine Färbung, die *Legal*-Reaktion und *Raymond*-Reaktion waren positiv. Im UV. zeigte es normale Absorption (siehe Kurve XVII) mit einem Maximum bei ca. 216 m μ , die Analyse passte ungefähr auf die Formeln C₂₃H₃₄O₅₋₆ oder C₂₅H₃₆O₆; letztere ist wahrscheinlicher. Acetylierung lieferte ein krist. Acetat, dessen Analyse gut auf die Formel C₂₇H₃₈O₇ stimmte.

Das Anhydro-abogenin (XIX) zeigte ebenfalls positive *Legal*-Reaktion und gab mit Tetranitromethan eine intensive Gelbfärbung. Beim Acetylierungsversuch blieb es unverändert; die in XVII angenommene 3-ständige HO-Gruppe dürfte somit nicht mehr anwesend sein. Die Analyse passte auf C₂₃H₃₀O₅ oder C₂₅H₃₂O₅. Bei der Acetylbestimmung wurde eine Acetylgruppe gefunden, so dass wir mit Vorbehalt der Formel C₂₅H₃₂O₅ den Vorzug geben. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIX) zeigte ein hohes Maximum bei 225 m μ , log ϵ = 4,52 (ber. auf C₂₅H₃₂O₅), das durch Überlagerung des normalen Spektrums eines α , β -ungesättigten Laktons (λ_{\max} = 217 m μ , log ϵ = 4,22) mit demjenigen eines Butadiens oder α , β -ungesättigten Ketons hervorgerufen sein dürfte. Berechnet man die Differenz der Extinktionen von Anhydro-abogenin (XIX) und Digitoxigenin-acetat (VIII), so ergibt sich Kurve Δ (entspr. XIX—VIII) mit einem Maximum bei 233 m μ und log ϵ = 4,37 für das zweite chromophore System. Eine solche Absorption würde gut dem System XX entsprechen¹); auch die starke negative Drehung von XIX wäre damit gut vereinbar¹). Anhydro-abogenin hätte dann Teilformel XII, die mit den Verbrennungswerten verträglich wäre.

¹) Cholestadien-(3,5) zeigt nach *F. S. Spring & G. Swain*, Soc. **1941**, 83, Smp. 80—81°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -129,6^{\circ}$ (in Chloroform) und $\lambda_{\max} = 235$ m μ (log $\epsilon = 4,33$, kein Lösungsmittel angegeben). *C. A. Grob & S. Winstein*, Helv. **35**, 782 (1952), fanden für ein Präparat unsicherer Reinheit Smp. 81—82°, $[\alpha]_{\text{D}} = -60^{\circ}$ (Chloroform) und $\lambda_{\max} = 236,5$ m μ (log $\epsilon = 4,33$) sowie 230,5 m μ (log $\epsilon = 4,30$) in Cyclohexan. *E. W. Stavely & W. Bergmann*, J. Organ. Chem. **1**, 567 (1937), fanden Smp. 78—79°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = -63,8^{\circ}$ (in Chloroform). *J. C. Eck, R. L. van Peurse & E. W. Hollingsworth*, Am. Soc. **61**, 171 (1939), fanden Smp. 75,9—80°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -103,2$ (in CCl₄). *A. E. Sobel & M. J. Rosen*, Am. Soc. **63**, 3536 (1941), fanden Smp. 76,5—79° und $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -120,4^{\circ}$ (in Chloroform). *J. C. Eck & E. W. Hollingsworth*, Am. Soc. **63**, 107 (1941), fanden Smp. 77—79°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -99,8^{\circ}$ bzw. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -101,1^{\circ}$ (in Chloroform).

3 β ,5-Dioxycoprostan zeigt nach *Pl. A. Plattner, H. Heusser & A. B. Kulkarni*, Helv. **31**, 1885 (1948), $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +52,7^{\circ}$ (in Chloroform). Wegen der grossen Unterschiede, die sich für $[\alpha]_{\text{D}}$ von Cholestadien-(3,5) in der Literatur finden, ist die Änderung der Drehung beim Übergang Diol \rightarrow Dien schwer feststellbar. Unter Zugrundelegung der Werte von *Spring & Swain* berechnet sich für dieses Δ_{M} ein Wert von -690° . Nimmt man den Wert von *Stavely & Bergmann*, so ergibt sich $\Delta_{\text{M}} = -448^{\circ}$. Für die 14 β -Derivate ergibt sich aber ein niedrigerer Wert. *K. Meyer*, Pharmac. acta Helv. **24**, 222 (1949), fand für Telocinobufagin (3 β ,5 β -Dioxyderivat) $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +4,4^{\circ}$ (in Chloroform), und *A. Stoll, A. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker & A. Hofman*, Helv. **16**, 703 (1933), fanden

Hingegen ist sie schwer mit den bisherigen analytischen Daten von Abogenin und seinem Acetat in Einklang zu bringen. Eine α , β -ungesättigte Ketongruppierung (XXI) ist daher auch nicht auszuschliessen¹⁾.

Falls die angenommenen Bruttoformeln stimmen, so wäre Abobiosid isomer mit Honghelosid C²⁾, Abomonosid isomer mit Honghelosid A³⁾ und Abogenin isomer mit Oleandrogenin. Die einander entsprechenden Vertreter dieser drei Paare zeigten teilweise grosse Ähnlichkeit miteinander. Immerhin glauben wir eine Identität bei den Di- und Monoglykosiden sicher ausschliessen zu können³⁾. Schwieriger wird ein solcher Entscheid bei den Aglykonen, da Abogenin von Oleandrogenin kaum zu unterscheiden ist⁴⁾. Gitoxigenindiacetat (das Acetat des Oleandrogenins) zeigte zwar eine merklich andere Drehung ($[\alpha]_D = -6,3^\circ$ in Chloroform) als Abogeninacetat, sonst waren diese zwei Acetate aber auch kaum zu unterscheiden⁴⁾. Eine Abklärung wird erst möglich sein, wenn es gelingt, neues Material zu isolieren.

für Scillaridin (3,5-Dien) $[\alpha]_D^{20} = -62,7^\circ$ (in Chloroform). Daraus berechnet sich $\Delta_M = -247^\circ$.

Abogenin (ber. auf $C_{25}H_{36}O_6$) zeigte $[M]_D = -47^\circ$, Anhydro-abogenin (ber. auf $C_{25}H_{32}O_5$) zeigte $[M]_D = -457^\circ$, daraus ergibt sich $\Delta_M = -410^\circ$. Dieser Wert steht in brauchbarer Übereinstimmung mit obigen Daten.

¹⁾ Die sehr hohe Extinktion beim Anhydroabogenin wäre damit allerdings nicht erklärbar.

²⁾ A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 76 (1950).

³⁾ Die folgenden Versuche, die wir Herrn W. Rittel verdanken, scheinen uns dies zu beweisen: Eine übersättigte Lösung von Honghelosid A (Smp. 211—215⁰) in Methanol-Äther liess sich durch Impfen mit Abomonosid (Smp. 128—140⁰) nicht zur Kristallisation anregen. Auch der umgekehrte Versuch verlief negativ. Das amorphe Honghelosid-A-acetat liess sich durch Impfen mit Abomonosid-acetat nicht zur Kristallisation bringen. Dagegen zeigten Honghelosid A (Smp. 211—215⁰) und Abomonosid (Smp. 128—140⁰) sehr ähnliche Färbungen mit 84-proz. H_2SO_4 , und die Mischprobe schmolz bei 135—210⁰ also ohne Depression.

⁴⁾ Oleandrogenin (Körner, Smp. 233—237⁰, $[\alpha]_D = -9,8$ in Methanol) und Abogenin (zugespitzte flache Stäbchen, Smp. 205—215⁰) zeigten zwar verschiedene Kristallform, aber fast gleiche Drehung und sehr ähnliche Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 , und die Mischprobe schmolz bei 205—235⁰, also ohne Depression. Gitoxigenin-diacetat (Smp. 229—254⁰, $[\alpha]_D = -6,3^\circ$ in Chloroform) und Abogenindiacetat (Smp. 257—270⁰) zeigten merklich verschiedene Drehungen, aber ebenfalls sehr ähnliche Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 (gelborange), wobei lediglich beim ersteren nach 30—60 Min. ein mehr roter Ton entstand; die Mischprobe schmolz bei 227—253⁰, also ohne eindeutige Depression. Versuche von Herrn W. Rittel. (Alle Smp. nach starkem Verreiben bei gleicher Heizgeschwindigkeit [Koflerblock] bestimmt; bei den über 200⁰ schmelzenden Stoffen handelt es sich durchweg um Zersetzungspunkte.) Die Herren Dr. H. M. E. Cardwell und Dr. F. B. Strauss, Oxford, waren so freundlich, die I.R.-Spektren von Abogeninacetat und Gitoxigenin-diacetat aufzunehmen und zu vergleichen. In festem Zustand (Paraffin-Paste) waren Unterschiede bemerkbar, die aber geringer waren als wie sie oft bei polymorphen Modifikationen derselben Substanz angetroffen werden. Wegen zu geringer Löslichkeit in CS_2 konnten Lösungsspektren bisher nur in Chloroform und Dioxan aufgenommen werden. In den darin zugänglichen Gebieten waren keine Unterschiede erkennbar. Es scheint demnach möglich, dass Abogeninacetat eine hochschmelzende Modifikation von Gitoxigeninacetat darstellen könnte. Dem Anhydroabogenin müsste dann auch eine andere Formel als XXII zukommen. Wir danken den Herren Dr. Cardwell und Dr. Strauss auch hier bestens für ihre Angaben.

Das aus *Adenium Boehmianum* isolierte Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII) war nach Smp., Drehung, Analyse, Mischprobe und Farbreaktionen mit authentischem Vergleichsmaterial identisch. Im UV.-Absorptionsspektrum zeigte es neben dem normalen Maximum bei $217\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,19$, noch ein schwaches Maximum bei $270\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 2,85$, das auf eine geringe Verunreinigung (ca. 4%) mit 16-Anhydroprodukt hinweist.

Das nur in Spuren erhaltene Nebenprodukt-E-acetat wurde nicht genauer untersucht. Es zeigte sehr ähnliche Eigenschaften wie Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII); ein direkter Vergleich ergab aber kleine Unterschiede. Die Analysen passten ungefähr auf die Formel $\text{C}_{50}\text{H}_{70}\text{O}_{22}$, doch war das Präparat wahrscheinlich nicht ganz einheitlich, denn das UV.-Absorptionsspektrum zeigte neben dem Maximum bei $217\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 4,23$ noch ein zweites bei $270\text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 3,15$, das auf ca. 9% Verunreinigung mit einem 16-Anhydroderivat hinwies.

Echujin (I) wurde im pharmakologischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* an der Katze nach *Hatcher* geprüft. 1 mg entsprach ca. $3,1\text{ D.K.E.}^{1)2)}$. Für Somalin (VI) wurde dort früher³⁾ ein ähnlicher Wert, $0,372\text{ mg/kg}$, gefunden. In folgender Tab. werden noch einige von *Chen*⁴⁾ bestimmte Werte angegeben.

Substanz	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze
Echujin (I)	10	$0,3035 \pm 0,01563$
Echubiosid (III)	10	$0,2902 \pm 0,02005$
Somalin (V)	10	$0,2887 \pm 0,0171^5)$
Digitoxigenin (VII)	?	$0,459 \pm 0,0363^6)$
Abobiosid (XIII)	8	$0,6992 \pm 0,0973$
Abomonosid (XV)	8	$0,6790 \pm 0,0522$

Wie daraus ersichtlich, tritt in diesem Falle beim Übergang von V über III zu I nur ein sehr geringer Abfall der Wirksamkeit ein.

¹⁾ Wir danken auch hier der *CIBA Aktiengesellschaft* Basel für die Ausführung dieser Prüfung.

²⁾ Nach *K. Hedbom*, Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. **45**, 339 (1901), ist Echujin am Nerven-Muskelapparat des Frosches ca. viermal schwächer wirksam als Antiarin. Das verwendete Antiarin war ein Präparat von *R. Boehm*.

³⁾ *R. Müller*, Helv. physiol. acta **1**, C 88 (1943); **2**, 203 (1944).

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen* auch hier bestens für die Übersendung seiner Resultate.

⁵⁾ Briefliche Mitteilung von Herrn Dr. *K. K. Chen* vom 2. Febr. 1950. *R. Müller*, Helv. physiol. acta **1**, C 88 (1943), **2**, 203 (1944), fand einen Wert von $0,372\text{ mg/kg}$.

⁶⁾ *K. K. Chen*, Ann. Rev. of Physiology **7**, 677 (1945).

Auf molare Mengen umgerechnet, ergibt sich sogar eine merkliche Zunahme der Toxizität.

Wir danken Herrn Dr. *Ch. Tamm* für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in verwendeter Ausführungsart bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 75° und 0,02 Torr getrocknet, zur Analyse (sofern nichts anderes angegeben) 5 St. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther (oder Angabe des Lösungsmittels), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen. Alle Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode¹⁾ ausgeführt. Das verwendete Al_2O_3 wurde stets von Alkali befreit²⁾. Gereinigtes Magnesiumsilikat-Kieselgur-(2:1)³⁾⁴⁾ wird als „Silikatgemisch“ bezeichnet. *Legal*-Reaktion⁵⁾, *Keller-Kilian*-Reaktion⁶⁾ und *Raymond*-Reaktion⁷⁾ nach früheren Angaben.

Extraktion des Pflanzenmaterials.

Die zwei ganzen Pflanzen (oberirdische Teile und Wurzeln) wurden von wenig (180 g) leicht angefaulten Teilen befreit und der Rest (5,8 kg) am 1. Febr. 1951 mit grossem Messer in grobe Scheiben⁸⁾ zerschnitten, in grossen Flaschen mit ca. 3facher Menge 95-proz. Alkohol gedeckt und verschlossen bei 15° stehengelassen. Nach 3 Wochen wurde ca. 1 kg herausgenommen und die entsprechende Menge alkoholischer Lösung (ca. 3 Liter) abgegossen und auf die Seite gestellt. Die festen Anteile wurden im „Turmix“ (wearing blender) in Gegenwart von 2,5 l 60-proz. Alkohol zerkleinert und auf der Nutsche scharf abgesaugt. Der faserige Rückstand wurde noch dreimal mit je 2 l 70-proz. Alkohol auf 50° erwärmt, 1 Tag stehengelassen und abgenutscht. Der letzte Extrakt war nicht mehr bitter und gab bei der *Raymond*-Reaktion keine Färbung mehr. Auch der feste Rückstand war nicht mehr bitter und wurde verworfen. Die gereinigten Extrakte wurden im Vakuum bei 40° auf 1 l eingeeengt, mit 1,5 l Alkohol vermischt, mit frisch aus 300 g Pb-Acetat-trihydrat bereitetem $Pb(OH)_2$ ⁹⁾ versetzt und 15 Min. energisch geschüttelt. Dann wurde mit etwas Kieselgur (Hyflo-Super Cel)¹⁰⁾ versetzt, durch eine Schicht desselben Materials abgenutscht und mit 50-proz. Alkohol nachgewaschen. Das gelbe Filtrat wurde mit verd. H_2SO_4 auf pH = 6 gebracht, filtriert und im Vakuum unter Einhaltung des pH = 6 auf 200 cm³ eingeeengt. Die wässrige Suspension wurde einmal mit 400, dann noch dreimal mit je 250 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden der Reihe nach zweimal mit je 25 cm³ Wasser, einmal mit 25 cm³ 2-n. Sodalösung und zweimal mit 25 cm³ Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Erhalten 3,15 g ölig, grüner, roher Ätherextrakt.

Die mit Äther ausgeschüttelte klare wässrige Phase und die ersten zwei Waschwässer wurden im Vakuum auf 150 cm³ eingeeengt, siebenmal mit je 200 cm³ Chloroform

¹⁾ *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Discussions of the Faraday Soc. **1949**, Nr. 7, 305.

²⁾ Bereitet nach *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292, Fussnote 2, (1944), aber nur bei 185° reaktiviert.

³⁾ *K. Dobriner, G. Liebermann & C. P. Rhoads*, J. Biol. Chem. **172**, 241 (1948).

⁴⁾ Bereitet nach *W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 434 (1952).

⁵⁾ *W. A. Jacobs & A. Hoffmann*, J. Biol. Chem. **67**, 333 (1926); *K. Reyle & T. Reichstein*, Helv. **35**, 98 (1952).

⁶⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883 (1948).

⁷⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **34**, 108 (1951).

⁸⁾ Das Material schmeckte beim Zerkauen stark bitter.

⁹⁾ Gut mit dest. Wasser gewaschen, abgenutscht und mit 200 cm³ 80-proz. Alkohol aufgeschlämmt.

¹⁰⁾ Vorher mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen.

und zehnmal mit je 200 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die verbliebene wässrige Phase war hierauf nicht mehr bitter und wurde verworfen.

Die Auszüge passierten der Reihe nach noch 3 weitere Scheidetrichter mit je 20 cm³ Wasser, Sodalösung und Wasser, wo sie gewaschen wurden. Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum gab 0,650 g Chloroform-Extrakt (gelber, bitter schmeckender Schaum) und 5,35 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (hellgelber, stark bitter schmeckender Schaum).

Die 3,15 g roher Ätherextrakt wurden zur Reinigung in 70 cm³ Methanol gelöst, mit 100 cm³ Petroläther und 30 cm³ Wasser versetzt und geschüttelt. Die methanolisch-wässrige Phase wurde dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt und dieser der Reihe nach noch mit je 100 cm³ 70-proz. Methanol gewaschen. Die getrockneten Petrolätherauszüge gaben beim Eindampfen 1,5 g Petrolätherextrakt (grünes Öl, verworfen). Die methanolisch-wässrigen Phasen wurden im Vakuum eingedampft und gaben 1,53 g gereinigten Ätherextrakt als grünen Schaum, der kaum bitter schmeckte.

Die restlichen 4,8 kg Pflanzenmaterial wurden analog verarbeitet und gaben 3,4 g Petrolätherextrakt, 5,6 g Ätherextrakt, 1,78 g Chloroform-Extrakt und 17,2 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt¹). Gesamtausbeute aus 5,8 kg: 4,9 g (= 0,845%) Petrolätherextrakt, 7,1 g (= 0,122%) Ätherextrakt, 2,43 g (= 0,042%) Chloroformextrakt und 22,5 g (= 0,388%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Untersuchung des Ätherextrakts (Isolierung von Somalin).

6,9 g Ätherextrakt gaben aus Methanol-Äther 1,32 g rohes Somalin (V) vom Smp. 110—115°. Die Mutterlaugen (5,6 g) wurden an 170 g „Silikatgemisch“ chromatographiert.

Die Fraktionen 1—2 (eluiert mit Benzol) gaben 35 mg öliges Eluat.

Die Fraktionen 3—4 (45 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (9:1) gaben aus Petroläther 9 mg lange Nadeln, Smp. unscharf bei 175—205°, *Raymond*-Reaktion: negativ (nicht weiter untersucht).

Die Fraktionen 5—7 (eluiert mit Benzol-Chloroform (9:1) und (8:2)) gaben 73 mg öliges Eluat.

Fraktion 8 (16 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (8:2)) gab aus Petroläther 3 mg Nadeln, Doppel-Smp. 170—176°/187—190°, *Raymond*-Reaktion: negativ.

Die Fraktionen 9—10 (eluiert mit Benzol-Chloroform (1:1)) gaben 32 mg öligen Rückstand.

Fraktion 11 (138 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (1:1)) gab aus Äther-Petroläther 4 mg verfilzte Nadeln, Smp. 110—135°, *Raymond*-Reaktion: negativ.

Die Fraktionen 13—18 (3,4 g, eluiert mit Chloroform) gaben aus Methanol-Äther noch 0,53 g rohes Somalin, Smp. 115—127°/143—146°.

Die weiteren mit Chloroform-Methanol (bis 50%) eluierten Fraktionen gaben nur noch 2,02 g amorphes Material.

Untersuchung des Chloroformextrakts (Isolierung von Abobiosid).

2 g Chloroformextrakt wurden an 60 g „Silikatgemisch“ chromatographiert.

Die Fraktionen 1—9 (eluiert mit Benzol-Chloroform (1:1) und Chloroform) gaben nur 362 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 10—16 (1,082 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 2—10% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 145 mg rohes Abobiosid (XIII) vom Smp. 240—248°.

Die weiteren Fraktionen 17—25 (eluiert mit Chloroform-Methanol (4:1) bis Methanol) gaben noch 573 mg amorphes Material.

Die Mutterlaugen des Abobiosids sowie die anderen Fraktionen gaben auch nach Impfen mit Echubiosid (III) keine Kristalle.

¹) Die scheinbar etwas geringere Ausbeute als beim Vorversuch ist darauf zurückzuführen, dass die beim Vorversuch entnommene Menge (1 kg + 3 l Lösung) in Wirklichkeit mehr als einem kg Frischmaterial entsprach.

Enzymatische Spaltung der Abobiosid-Mutterlaugen. Die Mutterlaugen des Abobiosids (Frakt. 10—16, 937 mg) wurden mit den Fraktionen 9, 17 und 18 (360 mg) vereinigt, das Ganze (1,18 g) in 250 cm³ Wasser gelöst und mit 330 mg rohem Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum* wie bei Spaltung von reinem Abobiosid beschrieben, behandelt. Erhalten wurden 470 mg Ätherextrakt, der nach Chromatographie an 14 g „Silikatgemisch“ 68 mg krist. Abomonosid (XV), Smp. 128—131°, lieferte (Mischprobe).

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts.

Isolierung von Echujin (I). 17,2 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (= 4,8 g Pflanzenmaterial) wurden an 510 g „Silikatgemisch“ chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion diente je 1 l der in folgender Tab. genannten Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht in g	Habitus od. Smp. der Rohkristalle
1—5	Chloroform-Methanol (95:5)	0,222	ölig
6	„ „ (9:1)	0,096	amorph
7	„ „ (9:1)	0,340	240—247°
8	„ „ (9:1)	0,771	amorph
9—13	„ „ (9:1)–(4:1)	9,451	ab 100° Blasen, Smp. bis 165°
14	„ „ (4:1)	0,703	amorph
15—20	„ „ (4:1)–(1:1)	4,223	„
21—22	Methanol	0,562	„
23	„	0,079	„

Fraktion 7 gab aus Methanol-Äther 74 mg rohes Abobiosid (III), Smp. 240—247°.

Die Fraktionen 9—13 gaben aus wasserfreiem Methanol-Äther 3,17 g Echujin als hygroskopische, zunächst zerfliessliche Drusen. Erst nach wiederholtem Waschen mit Methanol-Äther und abs. Äther und gutem Trocknen wurden beständige Kristalle erhalten, die keinen scharfen Smp. zeigten. Von 100° an Blasenbildung und Schmelzen bis 165°.

Die Mutterlaugen der Fraktionen 9—13 sowie die Fraktionen 8 und 14 (zusammen 8 g) wurden nochmals an 240 g „Silikatgemisch“ chromatographiert und gaben noch 1,5 g krist. rohes Echujin.

Aus einem Vorversuch mit 5,35 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (= 1 kg Pflanzenmaterial) wurden noch 1,52 g Echujin und 42 mg Abobiosid isoliert. Gesamt- ausbeute 6,19 g Echujin (0,107%).

Hydrolyse der amorphen Anteile. Die im Hauptversuch erhaltenen Echujin-Mutterlaugen (6,2 g aus Frakt. 9—13) sowie die amorphen Fraktionen 15—22 (4,8 g) wurden vereinigt (zusammen 11 g) in 150 cm³ Methanol gelöst, mit 150 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt, die wässrige Lösung ½ Std. auf 60° erwärmt, abgekühlt, sechsmal mit je 150 cm³ Chloroform, dann achtmal mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt.

Die wässrige Phase lieferte nach Neutralisation mit BaCO₃ usw. 3,45 g rohen Zuckersirup. Aus diesem liessen sich nach Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin 5,92 g rohes Acetatgemisch und nach Chromatographie an Al₂O₃ 648 mg krist. Strophanthriose-octacetat (X) gewinnen.

Die der Reihe nach mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Extrakte gaben beim Eindampfen im Vakuum 2,38 g Chloroform-Extrakt-B und 5,4 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt-B.

Untersuchung des Chloroform-Extrakts B. 1,6 g Chloroform-Extrakt B wurde an 50 g Al_2O_3 chromatographiert.

Die Fraktionen 8 und 9 (240 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (6:4)) gaben aus Methanol 50 mg rohes Anhydro-abogenin (XIX) vom Smp. 230—244°.

Die Fraktionen 10—14 (710 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (6:4) und (4:6)) gaben aus Methanol-Äther 320 mg rohes Digitoxigenin vom Smp. 235—250°.

Die weiteren 0,78 g Chloroform-Extrakt-B wurden analog behandelt und gaben noch 21 mg rohes Anhydro-abogenin und 147 mg rohes Digitoxigenin. Das rohe Anhydro-abogenin (zusammen 71 mg) gab aus Chloroform-Methanol 66 mg reines Material in feinen Nadeln, Smp. 244—251° (Zers.) (Mischprobe). Das rohe Digitoxigenin (467 mg) gab aus Aceton-Äther und aus Methanol-Äther 350 mg Spiesse, Smp. 248—253° (Mischprobe).

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-Extrakts B (Isolierung von Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII) und Nebenprodukt-E-acetat).

1 g Chloroform-Alkohol-Extrakt-B wurde in 10 cm³ abs. Pyridin und 8 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 1,48 g Rohprodukt. Aus Methanol-Äther (Impfen) 113 mg rohes Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII), Smp. 155—172°.

Die Mutterlauge (1,39 g) wurde an 52 g „Silikatgemisch“ chromatographiert.

Die Fraktionen 18—21, eluiert mit Chloroform-Methanol (98:2) gaben aus Aceton-Äther weitere 94 mg rohes Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII), Smp. 150—170°.

Die Fraktionen 22 und 23 (eluiert mit Chloroform-Methanol (95:5)) gaben aus Aceton-Äther 62 mg Nebenprodukt-E-acetat vom Smp. 213—220°.

Somalin (V) aus *Adenium Boehmianum*.

Die 1,8 g Rohkristalle gaben aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 1,2 g farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 111—113°/150—152°. Diese wasserfrei aus Methanol-Äther oder Aceton-Äther kristallisiert, zeigten Smp. ca. 130—135°/150—152°. Nach mehrwöchigem Liegen im verschlossenen Rohr änderte sich der Smp.; es wurde gefunden: ab 110—125° starkes Sintern, Smp. 196—198°. Auch durch Kristallisation aus Äthylacetat-Äther und Impfen mit der hochschmelzenden Form liess sich diese gelegentlich erhalten. $[\alpha]_D^{19} = +13,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,108$ in Chloroform).

11,11 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,145^\circ \pm 0,02^\circ$

Das lufttrockene Präparat zeigte bei Trocknung 3,7% Gewichtsverlust. (Für 1 mol H_2O ber. 3,37%.)

3,771 mg Subst. gaben 9,550 mg CO_2 und 3,049 mg H_2O (OAB)

3,868 mg Subst. verbr. 2,325 cm³ 0,02-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_7$ (518,67) Ber. C 69,47 H 8,94 — OCH_3 5,98%
Gef. „ 69,11 „ 9,05 „ 6,22%

Legal-Reaktion: rot, *Raymond*-Reaktion: blau, *Keller-Kiliani*-Reaktion: blau. UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte ein Maximum bei 217 m μ und $\log \epsilon = 4,20$. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelb-gelbbraun (1'), braun (30'), violettgrau (2 Std.). Authentisches Somalin aus *Adenium somalense*^{c)} zeigte Smp. 196—198°, $[\alpha]_D^{19} = +14,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,871$ in Chloroform)¹⁾. Die Mischprobe schmolz bei 196—198°, nach leichtem Sintern bei 120—130°. Eine frisch aus Methanol-Wasser umkristallisierte Probe des Originalpräparats zeigte ebenfalls den Doppel-Smp. 115—120° → 150—182°.

Acetat (VI). 30 mg Somalin aus *A. Boehmianum* vom Smp. 111—114°/150—152° wurden wie früher beschrieben^{d)} acetyliert. Das Rohprodukt (32 mg) gab aus Äther-

¹⁾ *Hartmann & Schlittler*^{c)} fanden $[\alpha]_D^{19} = +9,5^\circ$ (in Alkohol).

Petroläther feine Körner, Smp. 169—171° (stark zerrieben 166—170°), $[\alpha]_D^{19} = +22,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,072$ in Chloroform).

10,80 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,243^\circ \pm 0,02^\circ$

4,250 mg Subst. gaben 10,672 mg CO₂ und 3,310 mg H₂O (OAB)

C₃₂H₄₈O₈ (560,69) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,53 H 8,54%

Authentisches Vergleichsmaterial¹⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich (dunkelviolett).

Hydrolyse von Somalin aus A. Boehmianum. 400 mg Somalin (V) vom Smp. 111—113°/150—152° wurden wie üblich¹⁾ hydrolysiert und gaben 320 mg rohes Digitoxigenin und 73 mg rohe Cymarose.

Digitoxigenin (VII) aus V. Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther 205 mg farblose Spiesse und sechseckige Platten, Smp. 248—252°, $[\alpha]_D^{19} = +18,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,018$ in Methanol).

10,22 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,185^\circ \pm 0,02^\circ$

4,281 mg Subst. gaben 11,548 mg CO₂ und 3,464 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₄O₄ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,61 H 9,05%

Authentisches Digitoxigenin (VII) und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Digitoxigenin-acetat (VIII) aus V. 30 mg Digitoxigenin aus V vom Smp. 248—252° gaben 37 mg rohes Acetat. Aus Methanol-Äther Stäbchen, Smp. 220—223°, $[\alpha]_D^{19} = +19,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,217$ in Chloroform).

12,23 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,235^\circ \pm 0,02^\circ$

Authentisches Digitoxigeninacetat und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Cymarose (XII) aus V. Die 73 mg roher Zuckersirup wurden im Molekularkolben bei 0,005 Torr und 60—90° destilliert. Das Destillat (56 mg) gab aus abs. Äther-Petroläther 42 mg farblose Nadeln, Smp. 70—77°, $[\alpha]_D^{21} = +55,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,974$ in Wasser).

9,79 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,542^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 24 Std. bei 12 Torr und 25° über P₂O₅ getrocknet.

3,966 mg Subst. gaben 7,533 mg CO₂ und 3,137 mg H₂O (OAB)

C₇H₁₄O₄ (162,18) Ber. C 51,85 H 8,70% Gef. C 51,81 H 8,85%

Cymaronsäure-phenylhydrazid aus V. 40 mg obiger Cymarose wurden wie üblich²⁾ ins Säure-hydrazid³⁾ übergeführt. Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 152—153°, $[\alpha]_D^{19} = +0,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,981$ in Methanol).

9,86 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,008^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 3 Tage bei 0,01 Torr und 25° über P₂O₅.

3,752 mg Subst. gaben 7,972 mg CO₂ und 2,469 mg H₂O (OAB)

3,276 mg Subst. gaben 0,302 cm³ N₂ (27°, 742 Torr) (OAB)

C₁₃H₂₀O₄N₂ Ber. C 58,19 H 7,51 N 10,44%
(268,31) Gef. „ 57,98 „ 7,36 „ 10,24%

Authentisches Vergleichsmaterial²⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Abobiosid (XIII).

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln oder Stäbchen, Smp. 244—249°, $[\alpha]_D^{24} = -26,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,949$ in Methanol).

9,55 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = -0,248^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Vgl. z. B. Hydrolyse von Odorosid A und B, *S. Rangaswami & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 939 (1949). ²⁾ *C. W. Shoppee & T. Reichstein*, *Helv.* **23**, 975 (1940).

³⁾ *R. C. Elderfield*, *J. Biol. Chem.* **111**, 527 (1935).

Das lufttrockene Präparat gab bei der Trocknung 3,0; 2,91% Gewichtsverlust (für 1 Mol H₂O ber. 2,46%).

4,660 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,327 mg H₂O (A.P.)

3,297 mg Subst. verbr. 1,345 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (A.P.)

C ₃₈ H ₅₈ O ₁₄ (738,84)	Ber. C 61,71	H 7,93	—OCH ₃ 4,20%
C ₃₆ H ₅₆ O ₁₄ (712,81)	Ber. „ 60,66	„ 7,92	„ 4,35%
	Gef. „ 60,74	„ 7,99	„ 4,22%

Legal-Reaktion: rot, Raymond-Reaktion: blau, Keller-Kiliani-Reaktion: negativ (farblos). Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: gelbbraun (0'), braun (5'), graubraun mit Violettstich (30'), grau (2 Std.). Mit konz. H₂SO₄ fast gleich. UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve XIII) zeigte 2 Maxima bei 216 mμ, log ε = 4,11 und 270 mμ, log ε = 2,57 (ber. auf C₃₈H₅₈O₁₄).

Abobiosid-acetat XIV. 25 mg Abobiosid vom Smp. 244—249° in 0,7 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 3 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 30 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther, dann Aceton-Äther 24 mg feine Drusen, Smp. 225—228°, [α]_D²³ = -18,8° ± 2° (c = 0,981 in Chloroform).

9,86 mg Subst. zu 1,0061 cm³; l = 1 dm; α_D²³ = -0,184° ± 0,02°

Trocknung bei 80°, 5 Std. 0,01 Torr über P₂O₅.

3,800 mg Subst. gaben 8,342 mg CO₂ und 2,455 mg H₂O (A.P.)

C ₄₆ H ₆₆ O ₁₉ (922,99)	Ber. C 59,86	H 7,21%	Gef. C 59,91	H 7,23%
C ₄₆ H ₆₆ O ₁₈ (909,99)	Ber. C 60,91	H 7,33%		

Enzymatische Spaltung von Abobiosid (XIII). 150 mg Abobiosid (XIII) vom Smp. 244—249° wurden in 15 cm³ Wasser gelöst, mit der Aufschlammung von 150 mg Enzympräparat¹⁾ aus dem Samen von Adenium multiflorum in 5 cm³ Wasser und 1 cm³ Toluol versetzt und 4 Tage bei 37° stehengelassen. Dann wurde mit 100 cm³ Alkohol versetzt, durch eine Schicht gewaschenes Kieselgur (Celite Nr. 535) genutscht und mit Alkohol nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde im Vakuum auf 15 cm³ eingengt und vollständig vom Alkohol befreit. Es wurde viermal mit je 25 cm³ Chloroform-Äther (1:10), dann noch dreimal mit Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 130 mg Ätherextrakt als farblosen Schaum und 9 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (verworfen).

Abomonosid (XV).

Die obigen 130 mg Ätherextrakt gaben aus Methanol-Äther 113 mg rohes und aus Aceton-Äther 93 mg reines Abomonosid (XV), farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 128—131°, [α]_D¹⁶ = -18,0° ± 2° (c = 0,924 in Chloroform).

9,29 mg Subst. zu 1,0061 cm³; l = 1 dm; α_D¹⁶ = -0,167° ± 0,02°

4,246 mg Subst. gaben 10,30 mg CO₂ und 3,145 mg H₂O (A.P.)

C ₃₀ H ₄₆ O ₈ (540,67)	Ber. C 67,38	H 8,67%		
C ₃₀ H ₄₆ O ₉ (556,67)	„ „ 65,42	„ 8,42%		
C ₃₂ H ₄₈ O ₉ (576,70)	„ „ 66,64	„ 8,39%	Gef. C 66,20	H 8,29%

Legal-Reaktion: rot, Raymond-Reaktion: blau, Keller-Kiliani-Reaktion: blau, Farb-reaktion mit 84-proz. H₂SO₄: braunorange (1'), gelbbraun (5'), braun (30'), dunkelbraun (1 Std.). UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve XVII) zeigte ein Maximum bei 213 mμ, log ε = 4,20.

Abomonosid-acetat (XVI). 27 mg Abomonosid vom Smp. 127—131° in 0,5 cm³ abs. Pyridin und 0,4 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 31 mg farblosen Schaum. Es wurde an 1 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (4:1) eluierten Anteile (30 mg) gaben aus Äther-Petroläther 23 mg

¹⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 33, 1993 (1950).

rhombsische Blättchen, Smp. 90—120° (mit starker Blasenbildung) → 209—212°, $[\alpha]_D^{18} = -12,7^0 \pm 2^0$ ($c = 1,093$ in Chloroform).

10,99 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,139^0 \pm 0,02^0$

3,272 mg Subst. gaben 7,860 mg CO₂ und 2,410 mg H₂O (OAB)

C₃₄H₅₀O₁₀ (618,74) Ber. C 66,00 H 8,14% Gef. C 65,55 H 8,24%

Legal-Reaktion: rot, Raymond-Reaktion: blau, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: dunkelbraun (1'), dunkelgrau (1 Std.).

Saure Hydrolyse von Abomonosid (XV). 120 mg Abomonosid (XV) wurden genau wie bei Intermediosid¹⁾ beschrieben hydrolysiert und gaben 55 mg direkt auskristallisiertes (Smp. 215—224°) sowie 39 mg mit Chloroform ausgeschütteltes rohes Geningemisch (zusammen 94 mg) sowie 30 mg rohen Zuckersirup.

Die 94 mg Geningemisch wurden an 3 g „Silikatgemisch“ chromatographiert. Die Fraktionen 13—20 (eluiert mit Chloroform sowie Chloroform mit 0,5—1% Methanol) gaben aus Aceton-Äther 16 mg Anhydro-abogenin (XIX) vom Smp. 240—248° (Zers.).

Die Fraktionen 21 und 22 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 2 und 5% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 43 mg rohes Abogenin, Smp. 205—218°.

Identifizierung der Cymarose aus XV. Die 30 mg roher Zuckersirup wurden im Molekular Kolben bei 0,005 Torr und 60—90° destilliert. Das farblose Destillat (21 mg) gab aus Äther-Petroläther (Impfen) 18 mg feine Nadeln, Smp. 65—80°, $[\alpha]_D^{18} = +51,2^0 \pm 2^0$ ($c = 0,958$ in Wasser).

9,52 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,489^0 \pm 0,02^0$

19 mg dieses Zuckers wurden wie oben ins Cymaronsäure-phenylhydrazid übergeführt. Aus Methanol-Äther 16 mg farblose Nadeln, Smp. 152—153°, $[\alpha]_D^{15} = +1,3^0 \pm 2^0$ ($c = 1,159$ in Methanol).

11,64 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,015^0 \pm 0,02^0$

Trocknung zur Analyse 4 Std. bei 0,01 Torr und 50° über P₂O₅.

3,997 mg Subst. gaben 8,520 mg CO₂ und 2,730 mg H₂O (OAB)

2,959 mg Subst. gaben 0,275 cm³ N₂ (22°, 733 Torr) (OAB)

C₁₈H₂₀O₄N₂ Ber. C 58,19 H 7,51 N 10,44%
(268,31) Gef. „ 58,17 „ 7,64 „ 10,37%

Authentisches Cymaronsäure-phenylhydrazid²⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Anhydro-abogenin (XIX).

Die 16 mg Rohkristalle gaben aus Chloroform-Methanol, dann aus viel Aceton durch Einengen 12 mg lange Nadeln, Smp. 244—251° (Zers.), $[\alpha]_D^{17} = -111,2^0 \pm 2^0$ ($c = 1,011$ in Chloroform)³⁾.

10,18 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -1,125^0 \pm 0,02^0$

3,964 mg Subst. gaben 10,585 mg CO₂ und 2,918 mg H₂O (OAB)

4,368 mg Subst. gaben 11,510 mg CO₂ und 3,084 mg H₂O (A.P.)

3,780 mg Subst. verbr. 1,00 cm³ 0,01-n. NaOH (Acetylbestimmung)⁴⁾ (S.W.)

C₂₂H₃₂O₅ (388,49) Ber. C 71,10 H 8,31 CH₃CO— 0%

C₂₅H₃₄O₅ (414,52) „ „ 72,43 „ 8,28 „ 10,40%

C₂₃H₃₀O₅ (386,47) „ „ 71,48 „ 7,83 „ 0%

C₂₅H₃₂O₅ (412,51) „ „ 72,79 „ 7,82 „ 10,43%

Gef. C 72,87; 71,91 H 8,25; 7,90 CH₃CO— 11,39%

¹⁾ J. P. Rosselet & A. Hunger, Helv. **34**, 1036 (1951).

²⁾ C. W. Shoppee & T. Reichstein, Helv. **23**, 975 (1940).

³⁾ Diese Drehung wurde mit dem Präparat ausgeführt, das aus den 1,6 g Chloroformextrakt B (gewonnen nach saurer Hydrolyse des amorphen Glykosidgemisches) erhalten worden war.

⁴⁾ Nach saurer Verseifung mit p-Toluolsulfosäure, vgl. E. Wiesenerger, Mikrochemie **30**, 241 (1942). Mittel aus vier Titrationen.

Legal-Reaktion: rot, Tetranitromethan-Probe: orangegegelb, Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : gelborange (1'), rot (5'), violettrot (30'), braunviolett (1 Std.), braun (2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve XIX) zeigte ein Maximum bei 225 μ , $\log \varepsilon = 4,52$ (ber. auf $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5$). Der Stoff war gut löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Methanol, Benzol und Äther.

Acetylierungsversuch. 20 mg Anhydro-abogenin vom Smp. 244–251° (Zers.) wurden in 0,6 cm abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 19 mg Rohprodukt. Aus Chloroform-Methanol 17 mg Nadeln, Smp. 243–251° (Zers.), Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Abogenin (XVII).

Die 43 mg obigen Rohprodukts wurden zuerst aus Methanol-Wasser kristallisiert; der Smp. sank dabei auf 198–220°. Aus Aceton-Äther farblose feine Körner oder Blättchen, Smp. 210–217°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,064$ in Methanol).

10,70 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = -0,118^\circ \pm 0,02^\circ$

3,640 mg Subst. gaben 9,136 mg CO_2 und 2,771 mg H_2O (A.P.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78%

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ (406,50) „ „ 67,95 „ 8,43%

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (432,54) „ „ 69,41 „ 8,39% Gef. C 68,49 H 8,52%

Legal-Reaktion: rot, *Raymond*-Reaktion: blau, Tetranitromethanprobe: farblos. UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve XVII) zeigte Maximum bei 216 μ , $\log \varepsilon = 4,20$ (ber. auf $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelb (1'), gelborange-orange (1 Std.).

Acetat XVIII. 15 mg Abogenin XVII vom Smp. 210–217° in 0,4 cm³ abs. Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 19 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 16 mg quadratische Blättchen, Smp. 262–270° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -24,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,040$ in Chloroform).

10,46 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = -0,258^\circ \pm 0,02^\circ$

4,864 mg Subst. gaben 12,143 mg CO_2 und 3,558 mg H_2O (A.P.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_7$ (474,57) Ber. C 68,33 H 8,07% Gef. C 68,11 H 8,19%

Legal-Reaktion: rot, *Raymond*-Reaktion: blau, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelb (1'), gelborange (30'), orange (1 Std.), braun (2 Std.). Bis auf die verschiedene Drehung ist dieses Acetat nur schwer von Gitoxigenin-diacetat zu unterscheiden.

Echujin (I).

5,1 g rohes Echujin zuerst aus Methanol—abs. Äther, dann aus trockenem Aceton umkristallisiert, mit viel abs. Äther gewaschen und sofort im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. 4,2 g farblose, zu Drusen vereinigte Blättchen, Smp. 165–172° (bei 130–140° Sintern und wenig Blasenbildung), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,964$ in Methanol), $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -9,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,969$ in Wasser).

9,68 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{20} = -0,063^\circ \pm 0,02^\circ$

9,41 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{24} = -0,093^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung zur Analyse 7,58% (S.W.); 5,10% (A.P.)

3,159 mg Subst. gaben 6,99 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O (S.W.)

4,581 mg Subst. gaben 10,020 mg CO_2 und 3,220 mg H_2O (A.P.)

3,397 mg Subst. verbr. 1,385 cm³ 0,02-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{17}$ Ber. C 59,84 H 7,89 — OCH_3 3,29%

(842,95) Gef. „ 60,35; 59,69 „ 8,18; 7,87 „ 4,22%

Leicht löslich in Wasser, Äthanol und Methanol, schwer löslich in kaltem Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Geschmack: äusserst bitter. *Legal*-Reaktion: rot, *Raymond*-Reaktion: blau, *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos), Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelbbraun (0'), braun (5'), graubraun (30'), grau

(2 Std.), mit konz. H_2SO_4 : orange (1'), orangerot (5'), rot (30'), rotbraun (1 Std.), grau-braun (2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigt $\lambda_{\text{max}} = 217 \mu\mu$, $\log \varepsilon = 4,19$, berechnet auf $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{17}$, 3 H_2O .

Nicht ganz reine Kristalle oder solche, die noch Methanol oder Aceton enthalten, zerfliessen an der Luft, dasselbe erwähnt auch *Boehm*^{a)}.

Boehm^{a)} fand für Echujin: Aus ganz wasserfreiem Alkohol-Äther glänzende, zu stern- oder kugelförmigen Gruppen vereinigte, äusserst dünne, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther. Kein deutlicher Smp. Fängt bei 120° an sich zu blähen und blasig zu werden, wird erst bei 185° ganz flüssig. Wasserfrei, opt. inaktiv. Färbung mit konz. H_2SO_4 : dunkel rotgelb. Bei der Verbrennung fand er C 59,96, H 8,16%.

Echujinacetat (II). 80 mg Echujin (I) vom Smp. 165—172° in 1 cm³ abs. Pyridin und 0,9 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 123 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther und Benzol-Äther verfilzte Nadeln, Smp. 216—219°. $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -2,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,02$ in Chloroform).

10,24 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = -0,02^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,019 mg Subst. gaben 8,650 mg CO_2 und 2,600 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{O}_{24}$ (1137,20) Ber. C 59,14 H 7,09% Gef. C 58,74 H 7,24%

Legal-Reaktion: rot; *Raymond*-Reaktion: blau; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : rot (1'), rot mit Violettstich (5'), rotbraun (30'), braun (1 Std.).

Enzymatische Spaltung von Echujin (I).

a) Mit Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum*. 400 mg Echujin (I) vom Smp. 165—172° in 10 cm³ Wasser mit der Aufschwemmung von 400 mg Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum*¹⁾ sowie 2 cm³ Toluol versetzt und 4 Tage bei 37° stehengelassen. Zugabe von 170 cm³ abs. Alkohol und Abnutschen durch eine Schicht gewaschenen Kieselgur (Celite Nr. 535) gab klares Filtrat, das im Vakuum auf 15 cm³ eingengt wurde. Es wurde sechsmal mit je 20 cm³ Chloroform und siebenmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit wenig Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen: 253 mg Chloroformextrakt (farbloser Schaum) und 15 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (verworfen).

Nachweis von Somalin (V) aus I: Obiger Chloroformextrakt gab aus Methanol-Äther 185 mg Somalin, Smp. 130—135°/149—152°, $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +13,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,947$ in Chloroform).

9,52 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{19} = +0,128^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,070 mg Subst. gaben 7,787 mg CO_2 und 2,444 mg H_2O (A.P.)

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_7$ (518,67) Ber. C 69,47 H 8,94% Gef. C 69,22 H 8,91%

Die Mischprobe mit authentischem Somalin (tiefschmelzende Form) schmolz ebenso, auch die Farbreaktionen waren gleich.

Acetat (VI). 40 mg obiges Somalin (V) aus I wie üblich acetyliert. Aus Äther-Petroläther 39 mg feine Körner, Smp. 167—170°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +24,2^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,992$ in Chloroform).

9,97 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{21} = +0,24^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$

Authentisches Somalinacetat (VII) und die Mischprobe schmolzen gleich.

b) Mit Strophanthobiase. 300 mg Echujin (I) vom Smp. 165—172° mit 150 mg Strophanthobiasepräparat²⁾ aus *Strophanthus kombé* in 20 cm³ Wasser und 1 cm³ Toluol bei 37° stehengelassen. Da sich bereits nach 18 Std. Kristalle abschieden, wurde nach dieser Zeit zunächst wie bei a) aufgearbeitet. Die Ausschüttelung geschah zunächst viermal mit je 30 cm³ Äther, zweimal mit je 30 cm³ Chloroform, sechsmal mit je 20 cm³ Chloro-

¹⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **33**, 1993 (1950).

²⁾ J. Schmutz & T. Reichstein, Helv. **22**, 370 (1947).

form-Alkohol (19:1), zwölfmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (9:1) und sechsmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1). Die der Reihe nach wie bei a) gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben: 62 mg Ätherextrakt, 2 mg Chloroformextrakt, 4 mg Chloroform-Alkohol-(19:1)-Extrakt, 155 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt und 24 mg Chloroform-Alkohol(2:1)-Extrakt.

Die obigen 62 mg Ätherextrakt gaben aus Methanol-Äther und Methanol-Wasser 48 mg Somalin (V), Smp. 112–116°/148–151° (Mischprobe).

Die 155 mg Chf.-Alk.-(9:1)-Extrakt gaben aus abs. Methanol-Äther 93 mg krist. Echujin, Smp. 165–170°, Blasenbildung bei 125–140°.

Echubiosid (III) konnte auch nach Chromatographie der mit dem Chf.-Alk. (19:1) vereinigten Mutterlaugen des Chf.-Alk.-(9:1)-Extrakts nicht erhalten werden.

c) Mit Glucosidase aus Hefe. 300 mg Echujin (I) in 18,5 cm³ Wasser mit 1,5 cm³ Hefeautolysat (entspr. 1 g feuchte Hefe)¹⁾ und 1 cm³ Toluol 4 Tage auf 37° erwärmt. Aufarbeitung wie bei a), aber zweimal mit je 25 cm³ Äther, zehnmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (97:3) und sechsmal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt, gab 2 mg Ätherextrakt (verworfen), 180 mg Chloroform-Alkohol-(97:3)-Extrakt und 90 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (ungespaltenes I).

Die 180 mg Chloroform-Alkohol-(97:3)-Extrakt gaben aus Methanol-Äther (feucht) 148 mg rohes Echubiosid (III), Smp. 220–228°.

d) Mit Takadiastase. 200 mg Echujin (I) und 400 mg Takadiastase aus *Aspergillus oryzae*²⁾ in 10 cm³ Wasser und 1 cm³ Toluol 3 Tage bei 37° stehengelassen. Aufarbeitung wie bei c) gab 148 mg Chloroform-Alkohol-(97:3)-Extrakt und 33 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (ungespaltenes I).

Der Chloroform-Alkohol-(97:3)-Extrakt gab aus feuchtem Methanol-Äther 104 mg rohes Echubiosid (III), Smp. 212–224°.

Echubiosid (III).

Die 148 mg Rohkristalle aus Versuch c) gaben aus Aceton-Äther (feucht) und aus Methanol-Wasser 126 mg feine, zu Drusen vereinigte Kristalle. Die 104 mg rohes III aus Versuch d) gaben analog 80 mg gleiche Kristalle. Smp. 231–234°, $[\alpha]_D^{21} = +4,2^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,959 in Methanol).

9,64 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,04^\circ \pm 0,02^\circ$

Das über CaCl₂ ohne Vakuum getrocknete Präparat gab bei Trocknung 5,08% Gewichtsverlust, für 2 Mol H₂O berechnet 5,02%.

3,944 mg Subst. gaben 9,160 mg CO₂ und 2,940 mg H₂O (OAB)

C₃₆H₅₆O₁₂ (680,81) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,38 H 8,34%

Legal-Reaktion: rot; Raymond-Reaktion: blau; Keller-Kiliani-Reaktion: negativ (farblos); Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelb (1'), orangerot (5'), rot (30'), braun (2 Std.).

Echubiosid-tetracetat (IV). 40 mg Echubiosid (III) in 0,6 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 48 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther 41 mg rechteckige Blättchen, Smp. 207–209°, $[\alpha]_D^{18} = +6,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,988 in Chloroform).

9,94 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,064^\circ \pm 0,02^\circ$

4,041 mg Subst. gaben 9,180 mg CO₂ und 2,690 mg H₂O (OAB)

C₄₄H₆₄O₁₆ (844,95) Ber. C 62,25 H 7,60% Gef. C 62,00 H 7,45%

Legal-Reaktion: rot; Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: rosa (1'), hellviolett (5'), graublau (30'), grau (2 Std.).

¹⁾ Hergestellt aus Brauereihefe nach H. Tauber, Chemistry and Technology of Enzymes, p. 55 (New York 1949), vgl. Stoll u. Mitarb.²⁾, sowie A. Stoll & J. Renz, Enzymologia 7, 362 (1939).

²⁾ Es handelte sich um ein technisches Enzympräparat ohne Kohlenhydratzusatz. Wir danken der Schweizerischen Ferment AG., Basel, auch hier für die Überlassung dieses Präparats.

Saure Hydrolyse von Echujin (I).

400 mg Echujin (I) vom Smp. 165—172° in 20 cm³ Wasser und 20 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 30 Min. auf 80° erwärmt, dabei trat sofort milchige Trübung auf. Nach Abkühlen wurden die Kristalle abgenutscht, nochmals mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet (142 mg rohes Digitoxigenin). Die saure wässrige Lösung wurde viermal mit je 70 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen noch 46 mg Rückstand (Genin), total 188 mg rohes VII.

Die saure wässrige Phase wurde zusammen mit dem ersten Waschwasser im Vakuum von Chloroformresten befreit, mit frisch aus Ba(OH)₂, 8 H₂O mit CO₂ gefälltem und gut gewaschenem BaCO₃ neutralisiert und durch eine Schicht BaCO₃ genutscht. Das Filtrat wurde mit 3 mg BaCO₃ versetzt und im Vakuum auf 5 cm³ eingengt. Diese Lösung wurde durch ein mit wenig gewaschener Kohle gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuum 216 mg rohe Strophanthotriose (XI) als farblosen Schaum.

Identifizierung des Digitoxigenins (VII) aus I. Zur Vorreinigung wurden die 188 mg Rohprodukt nochmals zwischen Chloroform und Wasser verteilt. Die chloroformlöslichen Anteile (166 mg) gaben aus Methanol-Äther 88 mg reines Digitoxigenin (VII), Smp. 247—252°. Die Mutterlaugen (68 mg) lieferten nach Chromatographie an Al₂O₃ noch 36 mg gleiche Kristalle. Totalausbeute 124 mg. Die Mischprobe mit authentischem Digitoxigenin schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Strophanthotriose (XI) aus I.

Die 216 mg Rohprodukt gaben aus Methanol-Äther 185 mg farblose Stäbchen, Smp. 213—215°, $[\alpha]_D^{16} = +7,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,015$ in Wasser)¹⁾.

10,21 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,077^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 48 Std. bei 0,01 Torr und 25° über P₂O₅ getrocknet.

4,092 mg Subst. gaben 6,998 mg CO₂ und 2,650 mg H₂O (OAB)

C₁₉H₃₄O₁₄ (486,37) Ber. C 46,89 H 7,05% Gef. C 46,67 H 7,25%

Die Kristalle waren leicht wasserlöslich, schwerer löslich in Methanol, fast unlöslich in Chloroform und Äther. *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos).

Strophanthotriose-octacetat aus I. 53 mg obiger Strophanthotriose in 2,5 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid durch Erwärmen auf 50° gelöst und 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 104 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 82 mg feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Smp. 190—192°, $[\alpha]_D^{17} = -5,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,005$ in Chloroform)²⁾.

10,11 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,058^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse: 6 Std. bei 0,01 Torr und 50° über P₂O₅.

3,992 mg Subst. gaben 7,490 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O (OAB)

C₃₅H₅₀O₂₂ (822,75) Ber. C 51,07 H 6,13% Gef. C 51,20 H 6,14%

Authentische Octacetyl-strophanthotriose³⁾ und die Mischprobe schmolzen gleich.

α-Gentiobiose-octacetat (XII) aus Strophanthotriose (XI). 400 mg Octacetyl-strophanthotriose (aus Echujin) vom Smp. 189—191° wurden in 7 cm³ Acetanhydrid gelöst, mit 100 mg frisch geschmolzenem ZnCl₂ versetzt und 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die dunkel rotbraune Lösung auf Eis gegossen und die Mischung 3 Std. bei 0° stehengelassen. Ausschütteln mit dreimal 20 cm³ Chloroform-Äther (1:3), Waschen, Trocknen und Eindampfen gab 376 mg braunschwarzen Schaum. Aus Methanol-Äther (Impfen) 85 mg rohe Kristalle, Smp. 185—189°. Es wurde in Methanol gelöst,

¹⁾ *Stoll* u. Mitarb.⁸⁾ fanden für Strophanthotriose Smp. 222°, $[\alpha]_D^{20} = +7,75^\circ$ (in Wasser).

²⁾ *Stoll* u. Mitarb.⁸⁾ fanden für Octacetyl-strophanthotriose: Smp. 192°, $[\alpha]_D^{20} = -6,2^\circ$ ($c = 1,46$ in Chloroform).

mit wenig gewaschener Kohle geschüttelt und filtriert. Einengen und Zugabe von Äther gab farblose feine Nadeln, Smp. 189—190°, $[\alpha]_D^{17} = +51,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,018$ in Chloroform).

10,22 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,524^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 6 Std. bei 0,01 Torr und 50° über P₂O₅.

3,680 mg Subst. gaben 6,681 mg CO₂ und 1,824 mg H₂O (OAB)

C₂₆H₃₈O₁₉ (678,59) Ber. C 49,56 H 5,64% Gef. C 49,54 H 5,55%

Authentisches α -Gentiobiose-octacetat¹⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Digitalium-verum-hexacetat (XXIII) aus Adenium Boehmianum.

Die 207 mg Rohkristalle wurden aus Aceton-Benzol, Äthylacetat-Äther und Methanol-Äther umkristallisiert. 133 mg farblose feine Nadeln, Smp. 156—172°, $[\alpha]_D^{17} = -16,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,985$ in Chloroform).

9,90 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,161^\circ \pm 0,02^\circ$

3,901 mg Subst. gaben 8,570 mg CO₂ und 2,520 mg H₂O (OAB)

C₄₈H₆₈O₂₀ (965,02) Ber. C 59,74 H 7,10% Gef. C 59,95 H 7,23%

Legal-Reaktion: rot; *Raymond*-Reaktion: blau; Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelb-orangegelb (5'), orange (30'), rotorange (1 Std.), beige (1½ Std.), hellgrün (2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte ausser dem Maximum bei 215 m μ , $\log \epsilon = 4,19$ noch eines bei 270 m μ , $\log \epsilon = 2,85$ (entsprechend ca. 4% 16-Anhydroderivat).

Authentisches Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII) sowie die Mischprobe schmolzen bei 155—171°/220—224°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Nebenprodukt-E-acetat.

Die 62 mg Rohkristalle gaben aus Methanol-Äther 58 mg farblose, feine Nadeln, Smp. 217—220° (klar erst bei 226°); $[\alpha]_D^{16} = -15,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,116$ in Chloroform).

11,22 mg Subst. zu 1,0061 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,172^\circ \pm 0,02^\circ$

4,093 mg Subst. gaben 8,780 mg CO₂ und 2,609 mg H₂O (OAB)

C₅₀H₇₀O₂₂ (1023,06) Ber. C 58,70 H 6,90% Gef. C 58,54 H 7,13%

Legal-Reaktion: rot; *Raymond*-Reaktion: blau; Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: hellgelb-gelb (5'), bräunlich rosa (1 Std.) grau (2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte zwei Maxima bei 217 m μ , $\log \epsilon = 4,14$ (berechnet auf C₅₀H₇₀O₂₂) und 270 m μ , $\log \epsilon = 3,06$.

Die Mikro-Analysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) (OAB), bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A.P.*) und bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesendanger*, Graz (*S.W.*). Die UV.-Absorptionsspektren wurden von Herrn Dr. *P. Zoller* in einem *Beckman*-Quarz-Spectrophotometer aufgenommen.

Zusammenfassung.

Aus *Adenium Boehmianum Schinz* (ganze Pflanzen) wurden drei krist. herzaktive Glykoside isoliert. Der in grösster Menge (0,107%) erhaltene Stoff dürfte mit dem von *Boehm* aus derselben Pflanze erhaltenen Echujin identisch sein. Ein zweites Glykosid (0,0327% Ausbeute) war mit Somalin (V) identisch. Das dritte Glykosid wurde nur in kleiner Menge (0,0054%) erhalten und dürfte neu sein, wir nennen es Abobiosid. Nach Acetylierung der amorphen

¹⁾ Bereitet nach *Hudson & Johnson* ^{b)}.

Anteile liess sich als vierter krist. Stoff (0,019 %) Digitalinum-verum-hexacetat (XXIII) isolieren.

Echujin erwies sich als Triglykosid der Formel I. Enzymatischer Abbau mit Strophanthobiase oder Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* gab Somalin (V), während mit Glucosidase aus Hefe oder mit Takadiastase Echubiosid (III) entstand. Echujin wurde bei milder saurer Hydrolyse in Digitoxigenin (VII) und Strophanthotriose (IX) gespalten, die mit dem Zucker aus *k*-Strophanthosid identisch war. Acetolyse von Strophanthotriose-octacetat gab α -Gentiobiose-octacetat (XI). Aus den Drehungen von Echujin, Echubiosid, Somalin und Digitoxigenin lässt sich schliessen, dass sämtliche glykosidischen Bindungen im Echujin in der β -Form vorliegen.

Abobiosid gab bei Einwirkung von Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* Abomonosid. Letzteres lieferte bei milder saurer Hydrolyse *D*-Cymarose und ein Gemisch von Abogenin und Anhydro-abogenin, deren Struktur noch nicht aufgeklärt wurde.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

276. Dégradation des peptides neutres à partir de leur extrémité carboxylique

par R. A. Boissonnas.

(25 IX 52)

Plusieurs méthodes ont déjà été décrites pour la dégradation des peptides à partir de leur extrémité carboxylique¹). Cependant les différentes réactions chimiques nécessaires pour effectuer ces dégradations ne permettent pas de les appliquer facilement à la détermination de structure de faibles quantités des peptides.

*Linstead, Shephard & Weedon*²) ont publié récemment une étude sur la décarboxylation des dérivés *N*-acylés d'acides α -aminés en solution alcoolique par une oxydation anodique, qui fournit les alcoxyalcoylamides (acylaminoéthers) correspondants avec des rendements de 74—91 %. Nous avons utilisé cette oxydation anodique pour déterminer la séquence des acides aminés dans des peptides composés de restes d'acides aminés neutres.

¹) *M. Bergmann & L. Zervas*, J. Biol. Chem. **113**, 341 (1936); *F. Bettzieche & R. Menger*, Z. physiol. Chem. **161**, 37 (1926); *A. C. Chibnall & M. Rees*, Biochem. J. **3**, XLVII, (1951); *C. Fromageot et coll.*, Biochem. Biophys. Acta **6**, 283 (1950); *P. Schlack & W. Kumpf*, Z. physiol. Ch. **154**, 125 (1926); *J. Tibbs*, Nature **168**, 910 (1951); *H. G. Khorana*, Soc. **1952**, 2081; *S. G. Watson & J. Waley*, Soc. **1951**, 2394.

²) *R. P. Linstead, B. R. Shephard & B. C. L. Weedon*, Soc. **1951**, 2854.