

Diese Untersuchung wurde teilweise durch Mittel der *Rockefeller Foundation* unterstützt. Einer von uns (*H. B.*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für ein Stipendium, welches ihm die Durchführung dieser und zweier weiteren Arbeiten ermöglicht hat. Die Autoren danken dem mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Zürich für die Kontrolle der verwendeten Iminosäuren, sowie Herrn Prof. Dr. *Paul Karrer* für das Interesse und die Förderung, welche er dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

Department of Physiological Chemistry,  
University of Wisconsin, Madison, Wis., USA.

## 68. Odorosid D und Odorosid F.

### Die Glykoside von *Nerium Odorum Sol.* 5. Mitteilung<sup>1)</sup> 2).

Glykoside und Aglykone, 108. Mitteilung<sup>3)</sup>

von **W. Rittel** und **T. Reichstein**.

(27. I. 53.)

In der Stamm- und Zweigrinde von *Nerium odorum Sol.* sind von *Rangaswami & Reichstein*<sup>a)</sup> neben anderen Stoffen die Odoroside A–G<sup>4)</sup> nachgewiesen worden. Von *Rittel* und Mitarbeitern<sup>b)</sup> wurde ein weiteres Glykosid isoliert und als Odorosid H bezeichnet. Die Konstitution der Odoroside A<sup>c)</sup>, B<sup>c)</sup> und H<sup>d)</sup> sowie des Odorotriosids G<sup>d)</sup> wurde bereits früher ganz oder teilweise aufgeklärt. Hier wird über diejenige der Odoroside D und F berichtet.

Odorosid D. Für diesen Stoff wurde früher<sup>a)</sup> als wahrscheinlichste Formel  $C_{36}H_{56}O_{13}$  abgeleitet. Das Glykosid zeigte aber je nach Kristallwassergehalt verschiedene, meist sehr unscharfe Smp. Es wurde hervorgehoben, dass die Reinheit des alten Präparats unsicher war. Eine viel bessere Gewähr für Einheitlichkeit bot jedoch das gut krist. Acetat<sup>a)</sup>. Aus den Mutterlaugen von Odorosid D der ersten Arbeit<sup>a)</sup> haben wir daher nochmals eine etwas grössere Menge rohes Odorosid D isoliert und dieses ins Acetat übergeführt, das vollständig gereinigt mit dem alten Präparat identisch war. Verseifung des reinen Acetats mit  $KHCO_3$  in wässrigem Methanol lieferte ein Präparat von Odorosid D, das wir als einheitlich betrachten. Es war acetylfrei. Wie weiter unten gezeigt wird, besitzt das Acetat Formel II, ist also nur im Glucose-Anteil acetyliert, so dass die Verseifung keine Schwierig-

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung: *W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 434 (1953).

<sup>2)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 556.

<sup>3)</sup> 107. Mitteilung: *W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 434 (1953).

<sup>4)</sup> Das alte „Odorosid G“ wurde inzwischen als unreines Monoacetat erkannt. Das zugrundeliegende, bis heute noch nicht bereitete freie Triglykosid wurde als Odorotriosid G bezeichnet<sup>d)</sup>.

keiten bietet<sup>1</sup>). Das reine Odorosid D zeigte ähnliche Eigenschaften wie das alte Präparat<sup>2</sup>), jedoch eine etwas weniger stark negative Drehung. Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, das reine Odorosid D auch noch biologisch an der Katze zu prüfen. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis bei intravenöser Infusion fand er an 10 Tieren  $0,594 \pm 0,055$  mg/kg<sup>2</sup>). Der reine Stoff ist also merklich toxischer als das alte Präparat, das allerdings wegen zu geringer Menge nur an 2 Tieren geprüft wurde<sup>3</sup>).

Die Analyse des reinen Odorosids D passte auf die Formel  $C_{36}H_{56}O_{12}$  mit einer Methoxygruppe. Die Höhe des Maximums im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 1) ist damit gut verträglich. Mit dem Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum Kl.*<sup>4</sup>) wurde es in reduzierenden Zucker und ein Monoglykosid ge-

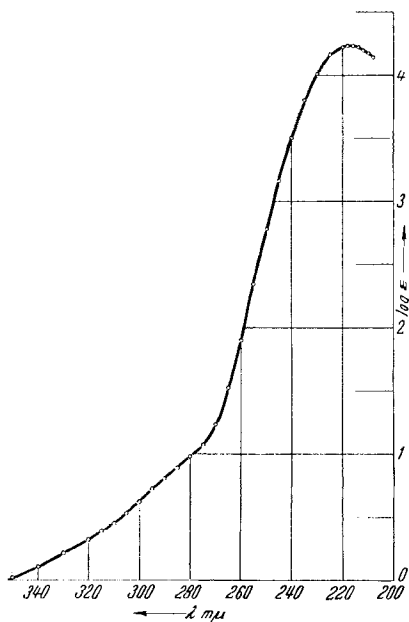


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Odorosid D (I) in Alkohol<sup>5</sup>)  
Maximum bei 217 mμ, log ε = 4,23 ber. auf  $C_{36}H_{56}O_{12} \cdot 2 H_2O$  (716,84).

<sup>1</sup>) Acetoxygruppen in methoxyhaltigen Zuckerresten (wie Digitalose oder Thevetose) sind erheblich schwerer verseifbar.

<sup>2</sup>) Wir danken Herrn Dr. K. K. *Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Übermittlung seiner Resultate.

<sup>3</sup>) An diesen zwei Tieren wurde früher die Dosis letalis zu 1,14 und 1,50 mg/kg gefunden.

<sup>4</sup>) *A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1933 (1950).

<sup>5</sup>) Aufgenommen von Herrn Dr. P. *Zoller*, mit *Beckman*-Quarz-Spectrophotometer Modell DU.

spalten. Der Zucker wurde nicht identifiziert, doch ist kaum daran zu zweifeln, dass es sich, wie in analogen Fällen, um D-Glucose gehandelt hat. Das Monoglykosid war nach Smp., Drehung, Farbreaktionen und Mischprobe identisch mit Odorosid A, das auch als solches reichlich in der Rinde von *Nerium odorum* vorkommt<sup>a)</sup> und dessen Konstitution (III) aufgeklärt wurde<sup>c)</sup>. Zur Sicherheit wurde III noch durch sein Acetat IV charakterisiert. Odorosid D dürfte demnach ein Diglykosid darstellen, in dem Odorosid A (III) mit einem Mol D-Glucose verbunden ist. Als Verknüpfungsstelle kommt kaum eine andere HO-Gruppe als diejenige an C-4 des D-Diginoseanteils in Frage. Auf Grund der Annahme, dass die D-Glucose in pyroider Form vorliegt, lässt sich ihre Bindungsart nach *Klyne*<sup>1)</sup> aus den molaren Drehungen von I und III berechnen.

		$[\text{M}]_{\text{D}}^{\text{2)}$
Odorosid D (I)	Gef.	$-131^{\circ} \pm 14^{\circ}$ (Dioxan)
Odorosid A (III)	Gef.	$-31^{\circ} \pm 10^{\circ}$ (Chloroform) <sup>a)</sup>
Drehungsbeitrag des Glucoseteils in I Ber.		$-100^{\circ} \pm 24^{\circ}$
$\alpha$ -Methyl-D-glucosid-⟨1,5⟩	Gef.	$+312^{\circ}$ (90-proz. Äthanol) <sup>3)</sup>
$\beta$ -Methyl-D-glucosid-⟨1,5⟩	Gef.	$-64^{\circ}$ (90-proz. Äthanol) <sup>3)</sup>

Aus dem Drehungsbeitrag des Glucoseanteils folgt, dass die D-Glucose  $\beta$ -glucosidisch gebunden ist, Odorosid D dürfte damit Formel I besitzen.

Odorosid F. Dieses hochschmelzende Glykosid wurde früher<sup>a)</sup> nur in sehr kleiner Menge isoliert und durch ein gut krist. Acetat charakterisiert. Als vermutliche Bruttoformel wurde  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$  mit einer Methoxylgruppe angegeben. Eine erneute Isolierung dieses Stoffes erfolgte nicht. Hingegen stellten wir fest, dass die Eigenschaften des freien Odorosids F sehr gut mit denjenigen eines Diglykosids übereinstimmen, das zuerst aus dem Holz von *Strophanthus gracilis* *K. Schum. et Pax* isoliert<sup>b)</sup> und inzwischen als Gracilosid<sup>c)</sup> bezeichnet wurde. Auch die Eigenschaften von Odorosid-F-acetat

<sup>a)</sup> *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Pharm. acta Helv. **24**, 159 (1949).

<sup>b)</sup> Exper. Teil dieser Arbeit.

<sup>c)</sup> *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Helv. **32**, 939 (1949).

<sup>d)</sup> *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 687 (1953).

<sup>e)</sup> *J. P. Rosselet & T. Reichstein*, Helv. **36**, im Druck.

<sup>f)</sup> Die Formeln V—X sind nicht sicher bewiesen, Gracilosid (= Odorosid F) kann ebensogut auch Formel V besitzen.

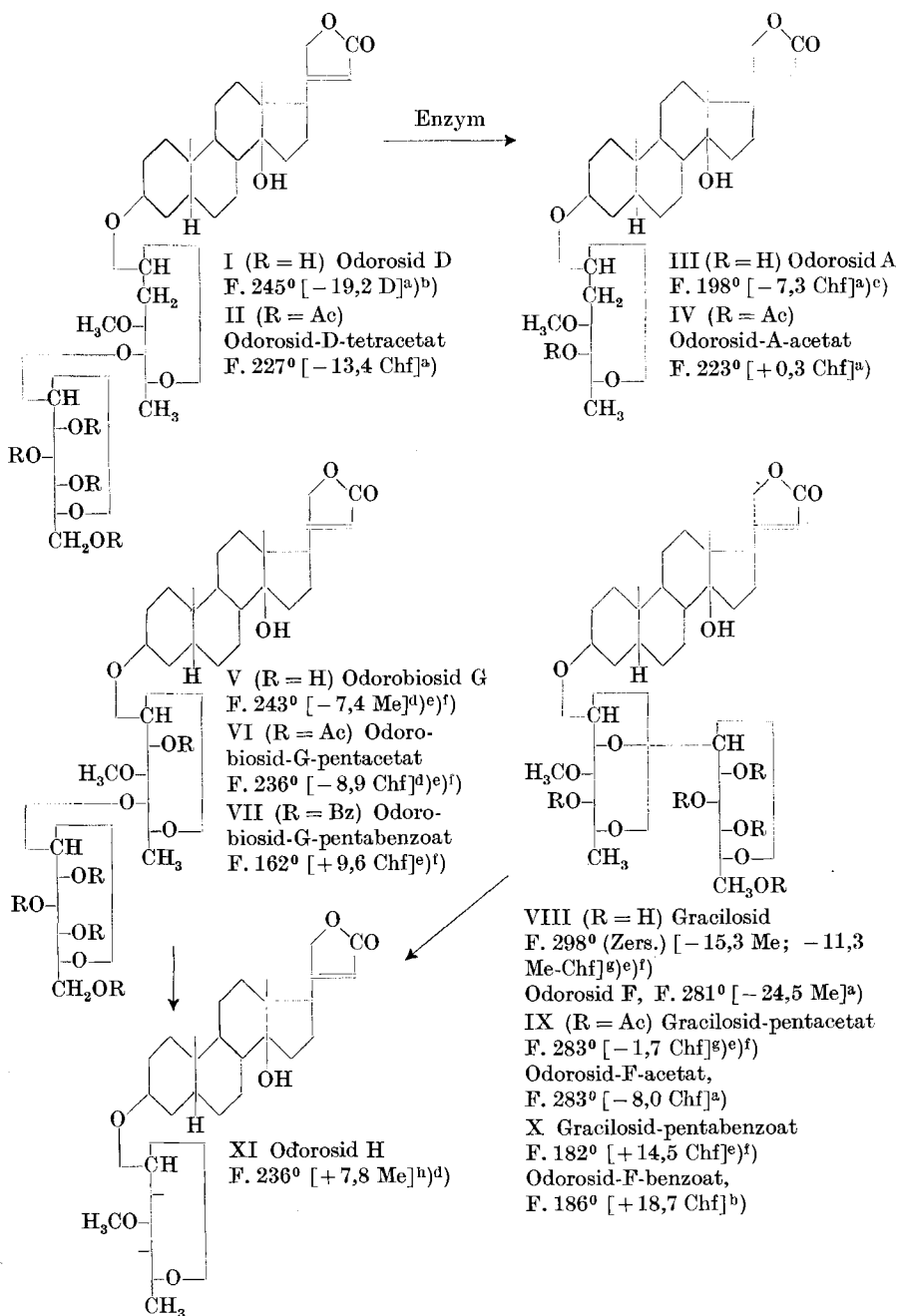
<sup>g)</sup> *A. Aebi & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1277 (1951), dort als Substanz AA55 bezeichnet.

<sup>h)</sup> *W. Rüttel, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **36**, 434 (1953).

<sup>1)</sup> *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc., Biochem. J. **47**, xli (1950).

<sup>2)</sup>  $[\text{M}]_{\text{D}} = 0,01 [\alpha]_{\text{D}} \text{ M}$ ; M = Molekulargewicht.

<sup>3)</sup> *Van Ekenstein*, R. **13**, 183 (1894).



Ac = CH<sub>3</sub>CO—; Bz = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO—. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, D = Dioxan, Me = Methanol.

entsprachen denjenigen von Gracilosid-acetat. Gracilosid besitzt nach *Rosselet & Reichstein*<sup>e)</sup> entweder Formel V oder VIII. Eine dieser zwei Formeln sollte auch Odorobiosid G besitzen<sup>a)</sup>. Bisher wurde Gracilosid die Formel VIII und Odorobiosid G die Formel V willkürlich zugeordnet. Wie sich Gracilosid und Odorobiosid G in ihrer Konstitution voneinander unterscheiden, ist bisher nicht sicher erkannt worden. Beide werden von geeigneten Fermenten in D-Glucose und Odorosid H (XI) gespalten. Die zwei Diglykoside sind einander auch sehr ähnlich und geben Pentacetate mit recht ähnlichen Eigenschaften. Brauchbare Unterschiede zeigen die Benzoate. Das aus Odorosid F erhaltene Benzoat war nach Smp., Drehung, Analyse, Farbreaktionen und Mischprobe identisch mit Gracilosid-pentabenzoat (X). Odorosid F dürfte demnach mit Gracilosid identisch sein<sup>1)</sup>.

Die Tatsache, dass Odorosid F mit Gracilosid und nicht mit Odorobiosid G identisch war, ist auffallend. Da die Rinde von *Nerium odorum* sehr reich an Odorotriosid G ist, wäre eigentlich zu erwarten gewesen, dass das entsprechende Diglykosid, also Odorobiosid G, auch darin vorkommt, so wie das zugehörige Monoglykosid Odorosid H darin aufgefunden wurde. Odorotriosid G ist aber bisher nur als Octacetat isoliert worden. Um daraus Odorobiosid G zu erhalten, musste das Octacetat zuerst mit  $\text{KHCO}_3$  zum Monoacetat verseift, dieses mit Strophanthobiase zum Odorobiosid-G-monoacetat abgebaut und letzteres mit Schneckenenzym entacetyliert werden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass bei diesen Stufen eine Isomerisierung oder eine andere nicht aufgeklärte Reaktion eingetreten ist. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass Odorotriosid G sich tatsächlich vom Gracilosid (identisch mit Odorosid F) und nicht vom Odorobiosid G ableitet. Damit steigt auch wieder die Wahrscheinlichkeit, dass Gracilosid die Formel V und nicht die Formel VIII besitzt<sup>2)</sup>. In diesem Fall wären Odorosid D und Gracilosid (= Odorosid F) äusserst ähnlich gebaut, denn in Formel I ist einzig die HO-Gruppe an C-2 des D-Digitaloseanteils von Formel V durch H ersetzt.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf den *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in hier verwendeter Ausführungsform bis 200° etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  (mit Einwaage im Schweinchen). „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther oder

<sup>1)</sup> Einer der zwei Namen wird damit überflüssig. Der Name Odorosid F hätte eigentlich Vorrecht, da er älter ist. Um Verwechslungen zu vermeiden, ziehen wir den Namen Gracilosid vor.

<sup>2)</sup> Ob Odorobiosid G in diesem Fall Formel VIII besitzt oder eine andere, kann nicht entschieden werden. Sollte VIII zutreffen, so wäre zu prüfen, ob während des enzymatischen Abbaus des Odorotriosid-G-monoacetats mit Strophanthobiase und Schneckenferment eine Isomerisierung von V (resp. seinem Monoacetat) in VIII eingetreten ist.

Chloroform, Waschen mit verd. Salzsäure, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen im Vakuum. Bereitung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup> zur Chromatographie, Ausführung der *Keller-Kiliani*-Reaktion<sup>2)</sup> und der *Legal*-Reaktion<sup>3)</sup><sup>4)</sup> nach früheren Literaturangaben.

Die Acetylbestimmung von *S. W.* wurde nach der Methode von *Freudenberg & Weber*<sup>5)</sup> in der Ausführungsform von *Wiesenberger*<sup>6)</sup> durch Umestern mit p-Toluolsulfosäure und anschließendem Verseifen des entstandenen Äthylacetats mit Natronlauge durchgeführt.

#### Gewinnung von rohem Odorosid D (I).

Das früher<sup>3)</sup> beschriebene Präparat von Odorosid D ist bei der Chromatographie des Chloroform-Äthanol-(2:1)-Extrakts (F) (Fraktionen 6-7) isoliert worden. Weitere Mengen unreines Odorosid D wurden bei der Chromatographie von 14 g Chloroform-Extrakt (D) (aus 1 kg Rinde) sowie von 19,9 g Chloroform-Äthanol-(9:1)-Extrakt (E) (aus 1,8 kg Rinde) erhalten. Diese unreinen Rohkristallisate wurden mit ca. 50 cm<sup>3</sup> Aceton digeriert, wobei ein Teil (1,31 g) ungelöst blieb. Dieser Teil zeigte Smp. ca. 150–220<sup>0</sup> und diente für die folgende Untersuchung. Er wurde zunächst an 40 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten 150 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel.

Die mit Chloroform-Methanol-(19:1) eluierten Fraktionen (total 955 mg) gaben aus Methanol-Äther 683 mg rohes Odorosid D (I) in feinen, farblosen Nadeln vom Smp. ca. 212–250<sup>0</sup>. Umkristallisieren aus abs. Methanol-Äther ( $\text{H}_2\text{O}$ -Ausschluss) gab Nadeln, Smp. 250–260<sup>0</sup>. Nach kurzem Liegen an der Luft sank der Smp. auf 220–234<sup>0</sup>. Diese Kristalle gaben aus Methanol-Wasser gallertige Kugeln, Smp. 214–230<sup>0</sup>;  $[\alpha]_D^{17} = -19,5^0 \pm 2^0$  ( $c = 1,028$  in Dioxan).

10,403 mg Subst. zu 1,013 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = -0,205^0 \pm 0,02^0$

#### Odorosid-D-tetracetat (II)<sup>a)</sup>.

245 mg Odorosid D (I) vom Smp. 220–234<sup>0</sup> (2 Std. bei 60<sup>0</sup> und 0,01 Torr getrocknet) wurden mit 3 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Tage bei 18<sup>0</sup> stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 301 mg rohes Acetat. Aus Aceton-Äther 283 mg glänzende Körner, nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther Smp. 220–227<sup>0</sup>;  $[\alpha]_D^{17} = -12,0^0 \pm 1^0$  ( $c = 1,782$  in Chloroform).

18,092 mg Subst. zu 1,013 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = -0,213^0 \pm 0,02^0$

Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : rötlich-bräunlich (0'), weinrot + blaugrau (5–10'), bräunlich-rötlich + grau (30'), braun (60'). Das früher<sup>3)</sup> erhaltene Odorosid-D-acetat (hochschmelzende Form) sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Die beiden Präparate waren auch nach Kristallform, Drehung und Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  identisch.

#### Reines Odorosid D (I) aus Odorosid-D-tetracetat (II).

250 mg Odorosid-D-tetracetat (II) vom Smp. 220–227<sup>0</sup> wurden in 25 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer Lösung von 300 mg reinem  $\text{KHCO}_3$  in 12 cm<sup>3</sup> Wasser und 15 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 6 Tage bei 17<sup>0</sup> stehengelassen. Dann wurde das Methanol bei 25<sup>0</sup> im Vakuum vollständig entfernt und die verbleibende wässrige Phase 4mal mit je 25 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(4:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschenen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Auszüge hinterließen beim Eindampfen 213 mg kristal-

<sup>1)</sup> *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292 (1944), Fussnote 2, aber reaktiviert bei 180–190<sup>0</sup>.

<sup>2)</sup> *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883 (1948).

<sup>3)</sup> *W. A. Jacobs & A. Hoffmann*, J. Biol. Chem. **67**, 333 (1926).

<sup>4)</sup> *K. Reyle & T. Reichstein*, Helv. **35**, 105 (1952).

<sup>5)</sup> *K. Freudenberg & E. Weber*, Z. angew. Ch. **38**, 280 (1925).

<sup>6)</sup> *E. Wiesenberger*, Mikroch. **30**, 241 (1942).

linen Rückstand. Aus Methanol-Äther 203 mg farblose Nadeln, nach weiterem Umkristallisieren aus Methanol und Methanol-Äther Nadeln, Smp. 254—262° (nach 15' Liegen an der Luft Smp. 219—235°);  $[\alpha]_D^{15} = -19,2^\circ \pm 1,5^\circ$  ( $c = 1,570$  in Dioxan).

15,951 mg Subst. zu 1,013 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{15} = -0,302^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse ergab 4,60% Gewichtsverlust. C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>12</sub>, 2 H<sub>2</sub>O (716, 84), ber. 5,03%.

3,773 mg Subst. gaben 9,807 mg CO<sub>2</sub> und 2,827 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

4,213 mg Subst. verbr. 1,956 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck) (OAB)

5,243 mg Subst. verbr. 0,13 cm<sup>3</sup> 0,01-n. NaOH (Acetylbest.) (S.W.)

C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>12</sub>	Ber. C 63,51	H 8,29	-OCH <sub>3</sub> 4,56	-COCH <sub>3</sub> 0,00%
(680,81)	Gef. „ 63,70	„ 8,38	„ 4,80	„ 1,07%

Legal-Reaktion: positiv (orangerot), Keller-Kiliani-Reaktion: negativ (farblos). Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: rötlich bräunlich (0'), braunrötlich (5', 10'), bräunlich (30', 60'). UV.-Absorptionsspektrum und biolog. Prüfung siehe theoret. Teil. Das von Rangaswami & Reichstein<sup>2)</sup> beschriebene Präparat zeigte  $[\alpha]_D^{17} = -27,1^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,5028$  in Dioxan). Eine Probe vom Smp. 220—238° gab mit unserem Präparat vom Smp. 219—235° bei der Mischprobe keine Depression. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren gleich.

#### Enzymatische Spaltung von Odorosid D (I).

50 mg Odorosid D (I) vom Smp. 219—235° wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 250 cm<sup>3</sup> Leitungswasser versetzt und das Methanol im Vakuum vollständig entfernt. Dann wurde die Aufschlammung von 50 mg Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum* Kl. in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 1 cm<sup>3</sup> Toluol zugegeben und 5½ Tage bei 32° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum bei 45° Badtemperatur auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt, das Enzym mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol ausgefällt, durch gewaschenes Kieselgur filtriert und das klare Filtrat im Vakuum unter Zugabe von wenig Wasser vollständig vom Alkohol befreit. Die wässrige Phase (ca. 10 cm<sup>3</sup>) wurde erst viermal mit je 40 cm<sup>3</sup> Äther, dann viermal mit je 40 cm<sup>3</sup> Chloroform und zuletzt viermal mit je 40 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Alle Auszüge passierten einen weitem Scheidetrichter mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser und wurden dann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Chloroform- und Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakte hinterliessen beim Eindampfen nur Spuren (weniger als 1 mg Rückstand).

Der Ätherextrakt (40 mg) enthielt den Monoglykosidanteil (rohes III).

Zur Isolierung des Zuckers wurde die wässrige Phase und das erste Washwasser vereinigt und im Vakuum bei 40° Badtemperatur auf ein Volumen von ca. 1 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 10 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und die dabei entstandene, flockige Fällung durch Filtration entfernt. Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und die Fällung mit Methanol noch zweimal wiederholt. Der so erhaltene, schaumige Rückstand (50 mg) wurde in einer Spur Methanol aufgenommen, mit 5 cm<sup>3</sup> abs. Äthanol versetzt und die flockige Fällung abfiltriert. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen 18 mg Rückstand (farblosen Schaum), der Fehling'sche Lösung deutlich reduzierte. Er wurde nicht weiter untersucht.

#### Odorosid A (III) aus obiger Enzymspaltung.

Der Ätherextrakt (40 mg) der obigen Enzymspaltung gab aus Aceton-Äther 35 mg (= 92%) krist. Odorosid A (III). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther dicke, zugespitzte Stäbchen, Smp. 206—208°;  $[\alpha]_D^{17} = -7,3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,072$  in Chloroform).

10,858 mg zu 1,013 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = -0,078^\circ \pm 0,02^\circ$

Legal-Reaktion: positiv (rot), Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau), Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braun-schwarz (0'), braunoliv (5'), braunoliv + grau (30'—60').

Authentisches Odorosid A sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Drehung, Kristallform und Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren bei beiden Präparaten gleich.

*Acetat IV.* 16 mg III vom Smp. 206—208° wurden, wie bei II beschrieben, acetyliert. Übliche Aufarbeitung gab 18 mg rohes Acetat, aus Äther-Petroläther 16 mg IV in farblosen Stäbchen, die zur Analyse aus Aceton-Äther umkristallisiert wurden, Smp. 223—230°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +0,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ .

10,81 mg Subst. zu 1,013  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_{\text{D}}^{19} = +0,003^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Trocknung zur Analyse 3 Std.

4,058 mg Subst. gaben 10,161 mg  $\text{CO}_2$  und 3,122 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8$  (560,70) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,33 H 8,61%

Farbreaktion und 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : rötlich-bräunlich (0'), dunkelviolet + graublau (2'), dunkelviolet + schwarz (5', 10'), graublau + violett (30', 60') bläulich-grau (120'). Mit authentischem IV<sup>a</sup>) vom gleichen Smp. bei der Mischprobe keine Depression. Die Farbreaktionen mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren bei beiden Präparaten gleich.

Gracilosid-pentabenzoat (X) aus Odorosid F (VIII)<sup>1)</sup>.

19 mg Odorosid F<sup>1)</sup> vom Smp. 283—287° (Zers.) wurden 2 Std. bei 70° und 0,01 Torr getrocknet, hierauf in 1,0  $\text{cm}^3$  abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,2  $\text{cm}^3$  reinstem, frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss erst 1 Std. bei 0° und dann 16 Std. bei 30° stehengelassen. Nach dieser Zeit wurde 0,1  $\text{cm}^3$  Methanol zugegeben und nach 3 Std. wie üblich aufgearbeitet. Der ölige Rückstand (45 mg) wurde zur Entfernung des Benzoesäure-methylesters 2 Std. bei 60° und 0,01 Torr getrocknet, wobei er teilweise kristallisierte. Aus Aceton-Äther 27 mg rohes X in groben Drusen. Aus Benzol-Äther, dann wieder aus Aceton-Äther Drusen feiner Nadeln, Smp. 186—195°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{28} = +18,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 0,915$  in Chloroform).

9,30 mg Subst. zu 1,013  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_{\text{D}}^{28} = +0,171^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Trocknung zur Analyse ergab 0,40% Gew.-Verlust.

4,529 mg Subst. gaben 11,634 mg  $\text{CO}_2$  und 2,530 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (A. P.)

$\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{O}_{18}$  (1217,32) Ber. C 70,05 H 6,29% Gef. C 70,10 H 6,25%

Authentisches Gracilosid-pentabenzoat<sup>2)</sup> schmolz unter gleichen Bedingungen bei 177—194°, die Mischprobe bei 184—194°.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikrolabor der Organ.-Chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (A. P.), bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (S. W.).

### Zusammenfassung.

Die Bereitung von reinem Odorosid D (I) über sein Tetracetat (II) wird beschrieben. Das neue Präparat zeigte an der Katze eine erheblich stärkere Wirksamkeit als früher<sup>a</sup>) angegeben.

Durch das Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum Kl.* wird Odorosid D (I) unter Abspaltung von Zucker zu einem Monoglykosid abgebaut, das mit dem bekannten Odorosid A (III) identifiziert wurde. Der abgespaltene Zucker wurde nicht identifiziert, doch dürfte es sich dabei wie in analogen Fällen um D-Glucose gehandelt haben. Aus den Drehwerten von I und III folgt, dass

1) Zu diesem Versuch wurde das von *Rangaswami & Reichstein*<sup>a)</sup> bereitete Präparat verwendet.



diese  $\beta$ -glucosidisch gebunden ist. Für Odorosid D wird daher die Formel I vorgeschlagen.

Odorosid F (IV) wurde mit Gracilosid identifiziert. Die Konstitution dieses Diglykosids wurde früher weitgehend aufgeklärt. Es dürfte danach entweder Formel V oder VIII besitzen. Von diesen ist ihm früher willkürlich Formel VIII zuerteilt worden. Das Vorkommen dieses Stoffes in der Rinde von *Nerium odorum Sol.* spricht aber dafür, dass es Formel V besitzt.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

## 69. Carotinoidsynthesen XI. Weitere, mit 1,18-Diphenyl-3,7,12,16-tetramethyl-octadecanonaen verwandte Polyene

von C. F. Garbers, C. H. Eugster und P. Karrer.

(21. II. 53.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde bei der Herstellung des ganz-trans-1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens neben diesem und den drei „cis-Formen I, II, III“<sup>2)</sup> noch eine fünfte Substanz isoliert. Da letztere Absorptionsbanden zeigte, die zwischen den Maxima des 1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaens V und jenen des Diacetylen I<sup>3)</sup> lagen, war zu erwarten, dass eine mögliche Struktur für diese Verbindung die des Monoacetylderivates IIIa ist. Zur Darstellung dieser Substanz kamen zwei Methoden in Betracht:

a) Aus dem Diacetylderivat I durch Anlagerung von 1 Mol H<sub>2</sub> pro Mol des Polyens.

b) Aus dem Tetraol VI durch partielle Reduktion zum Tetraol VII und anschliessende vierfache Wasserabspaltung.

Beide Methoden lieferten nur geringe Mengen an dem gesuchten Monoacetylderivat IIIa. Das erste Verfahren erwies sich als das bessere. Die zweite Methode gab nach der Wasserabspaltung ein kompliziertes Gemisch von Substanzen, deren Trennung schwierig war. Neben dem Monoacetylderivat IIIa entstanden hauptsächlich beträchtliche Mengen von 1,18-Diphenyl-tetramethyl-octadecanonaen (V) und seiner cis-Verbindungen, ferner die Diacetylenverbindung I, das Monoacetylen-monokumulenderivat II und die entsprechende Dikumulen-Verbindung.

Die Hydrierung des Diacetylderivates I (1 Mol H<sub>2</sub> pro Mol des Polyens) lieferte hauptsächlich cis-Verbindungen. Diese wurden mit-

<sup>1)</sup> C. H. Eugster, C. Garbers & P. Karrer, *Helv.* **35**, 1179 (1952).

<sup>2)</sup> Bezeichnung der Verbindungen in der Abhandlung *Helv.* **35**, 1179 (1952).

<sup>3)</sup> C. F. Garbers, C. H. Eugster & P. Karrer, *Helv.* **35**, 1850 (1952).