

Zusammenfassung.

Die dielektrischen Inkremente von Harnstoff, Glycin, (β -Alanin) ϵ -Aminocaprönsäure und ϑ -Aminopelargönsäure wurden in Wasser-Dioxan- und Wasser-Äthanol-Gemischen gemessen und qualitativ diskutiert. Die Aminosäuren zeigen eine um so stärkere Abnahme mit sinkender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, je kleiner das Dipolmoment des dipolaren Ions der Säure ist. Das Inkrement des Harnstoffes durchläuft in beiden Lösungsmittelsystemen ein ausgeprägtes Maximum. Auch bei den länger-kettigen Aminosäuren tritt ein schwaches Maximum des Inkrements in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittels auf.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

215. Die Konstitution des Transvaalins.

Glykoside und Aglykone, 120. Mitteilung¹⁾²⁾

von P. Zoller und Ch. Tamm.

(23. IX. 53.)

Aus den Zwiebeln von *Urginea burkei* Bkr. isolierte *Louw*^{a) b)} ein krist. stark herzwirksames Glykosid und nannte es Transvaalin. Nach den ersten Analysen sollte es die Bruttoformel $C_{36}H_{56}O_{14}$ besitzen. Kürzlich erschienen zwei Publikationen^{c) d)} über die chemische Konstitution des Transvaalins, deren Resultate sich teilweise widersprechen.

Nach *Louw*^{e)} besitzt Transvaalin die Formel $C_{36}H_{52}O_{13}$ und liefert nach milder saurer Hydrolyse je ein Mol Scillaridin A (VI) und Scillabiose, die er als krist. Acetat fassen konnte. Dieselben zwei Spaltprodukte werden bei analoger Behandlung von Scillaren A (I) erhalten. Demnach sollte Transvaalin mit Scillaren A (I) identisch sein. Auf Grund der etwas verschiedenen Schmelzpunkte und der verschiedenen Toxizität von Transvaalin und Scillaren A kam *Louw* jedoch zum Schluss, dass die beiden Stoffe nicht identisch seien, dass Transvaalin vielmehr entweder ein einheitliches Isomeres von Scillaren A darstelle oder dass ein schwer trennbarer Komplex von Scillaren A mit Scillirosid vorliegen müsse.

Nach *Tschesche & Höttemann*^{a) 3)} soll Transvaalin die Formel $C_{38}H_{56}O_{14}$ besitzen und aus je einem Mol Bufalin (IX), L-Rhamnose,

¹⁾ 119. Mitteilung: A. Katz, Helv. **36**, 1417 (1953).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 1746.

³⁾ Herr Prof. R. Tschesche hatte die Freundlichkeit, Herrn Prof. T. Reichstein eine Kopie seines Manuskripts noch vor der Publikation zu übersenden, wofür auch hier bestens gedankt sei.

D-Glucose und Essigsäure aufgebaut sein. Die Anwesenheit von Essigsäure wurde dabei lediglich durch eine Acetylbestimmung gestützt.

Wir haben vor längerer Zeit aus Südafrika Zwiebeln verschiedener Scilla- und Urginea-Arten erhalten, darunter auch 6 kg frische Zwiebeln von *Urginea burkei* Bkr. Das Material ist von Herrn Dr. J. B. Pole-Evans, einem erfahrenen Botaniker und Spezialisten der südafrikanischen Flora, gesammelt worden, so dass die botanische Bestimmung sicher ist. Wir haben diese Zwiebeln vor Kenntnis der zwei letztgenannten Arbeiten untersucht und berichten hier über das Resultat.

Die Zwiebeln wurden genau wie früher bei *Bowiea volubilis* beschrieben¹⁾ fermentiert, mit Alkohol extrahiert und der Extrakt mit $Pb(OH)_2$ gereinigt²⁾. Zur weiteren Trennung wurde das Material aus wässriger Lösung fraktioniert mit Äther, Chloroform und Chloroform-Alkohol-Gemischen³⁾ ausgeschüttelt, wie üblich gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus 5,89 kg Zwiebeln erhielten wir:

1,445 g (= 0,0245%) Ätherextrakt, schwach bitter, Wirksamkeit ca. 1/10 von Ouabain⁴⁾;
 0,777 g (= 0,0132%) Chloroformextrakt, stark bitter, Wirksamkeit ca. wie Ouabain⁴⁾;
 9,15 g (= 0,155%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt⁵⁾, sehr stark bitter, Wirksamkeit ca. wie Ouabain⁴⁾.

Weitaus die grösste Menge an wirksamer Substanz enthielt somit der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt; aber auch die zwei anderen waren deutlich wirksam.

Der Ätherextrakt gab nach Chromatographie an Al_2O_3 in kleiner Ausbeute ein Aglykon, das als Scillarenin (VII) identifiziert werden konnte. In Spuren erhielten wir ein weiteres Kristallinat, das wegen der geringen Menge vorläufig nicht untersucht werden konnte. Aus dem Chloroform-Extrakt liess sich bisher kein krist. Stoff gewinnen.

Aus dem Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt konnte in einem Vorversuch durch Chromatographie an Al_2O_3 ein krist. Glykosid isoliert werden, das mit dem „Transvaalin“ von Louw^{a) b) c)} identisch war⁶⁾. Bequemer liess sich das Glykosid durch nochmalige Verteilung des genannten Extrakts zwischen Wasser und Chloroform-Alkohol-(9:1) gewinnen, wobei das aktive Material bei wiederholtem Ausschütteln langsam, aber vollständig in die organische Phase übergang und sich dann leicht durch direkte Kristallisation isolieren liess.

¹⁾ A. Katz, Helv. **33**, 1420 (1950).

²⁾ Die Extraktion wurde in freundlicher Weise von der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, ausgeführt. Wir möchten auch hier für diese Hilfe unsern besten Dank aussprechen.

³⁾ Von A. Stoll, J. Renz & W. Kreis, Helv. **20**, 1484 (1937), zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

⁴⁾ Orientierende Prüfung am isolierten Froschherz. Wir danken der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, auch hier bestens für die Ausführung dieser Prüfung (16. 7. 52).

⁵⁾ Verhältnis der Volumina; dies gilt für alle folgenden Verhältniszahlen.

⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. P. G. J. Louw auch hier bestens für die Überlassung einer Probe von authentischem Transvaalin.

Scillarenin (VII): Das Aglykon wurde nur in sehr geringer Menge erhalten. Die Analyse passte sowohl auf die Formel $C_{24}H_{34}O_4$ (entspr. Bufalin (IX)) als auch auf $C_{24}H_{32}O_4$ für Scillarenin (VII). Das UV-Absorptionsspektrum (siehe Kurve I) zeigte die für den Cumalinring typische Absorption, wobei die Intensität des Maximums mit obigen Formeln vereinbar ist. Bufalin (IX) und Scillarenin (VII) sind

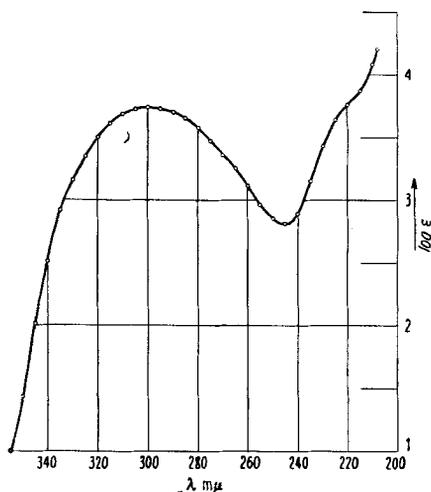


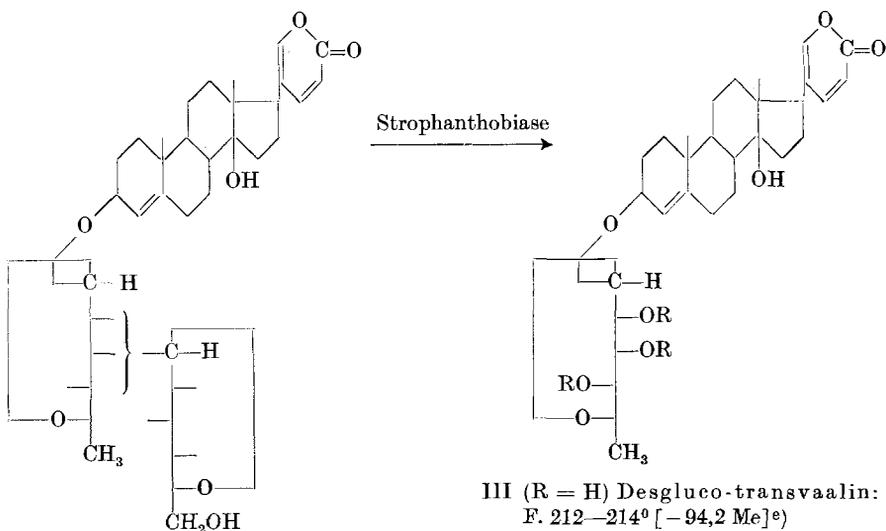
Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von „Transvaalin“ (Scillaren A) (I) in Alkohol¹⁾.

Maximum bei 299 mμ, $\log \epsilon = 3,74$ berechnet auf $C_{36}H_{50}O_{13}$ (692,78). „Desgluco-transvaalin“ (Proscillaridin A) (III) berechnet auf $C_{30}H_{42}O_8$ (530,70) und Scillarenin (VII) gaben praktisch identische Kurven, so dass auf die Wiedergabe der sehr kleinen Differenzen verzichtet wurde.

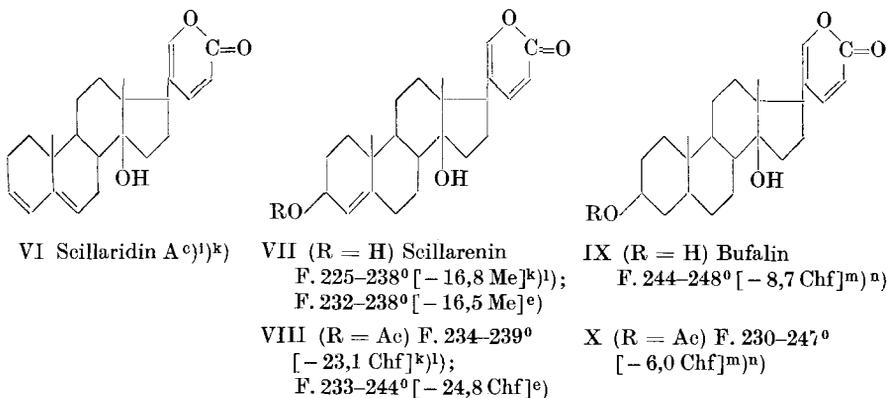
weder auf Grund der Analysenwerte noch ihrer Schmelzpunkte sicher voneinander zu unterscheiden, besonders da auch die Mischproben keine brauchbaren Depressionen liefern. Auch die Werte der spez.

- a) P. G. J. Louw, *Nature* **163**, 30 (1949).
 b) P. G. J. Louw, *South African Ind. Chem.* **3**, 109 (1949).
 c) P. G. J. Louw, *Onderstepoort Journal of Veterinary Research* **25**, 123 (1952).
 d) R. Tschesche & K. H. Höttemann, *B.* **86**, 392 (1953).
 e) Experimenteller Teil dieser Arbeit.
 f) A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker & A. Hofmann, *Helv.* **16**, 703 (1933).
 g) A. Stoll, W. Kreis & A. von Wartburg, *Helv.* **35**, 2495 (1952).
 h) A. Stoll & A. Hofmann, *Helv.* **18**, 401 (1935).
 i) A. Stoll, A. Hofmann & W. Kreis, *Helv.* **17**, 1334 (1934).
 k) A. Stoll, J. Renz & A. Brack, *Helv.* **34**, 2301 (1951).
 l) A. Stoll, J. Renz & A. Brack, *Helv.* **35**, 1934 (1952).
 m) M. Kotake & K. Kuwada, *Se. Inst. physic. and chem. Research (Tokio)* **36**, 106 (1939); *C.* **1939**, II, 1681.
 n) K. Meyer, *Pharm. acta Helv.* **24**, 222 (1949).
 1) Aufgenommen mit einem „Unicam SP 500 Spectrophotometer“.



I Transvaalin: F. 193—194°
 [- 73,3 Me]^{a)}b)^{c)};
 F. 192° [- 72,9 Me]^{d)};
 F. 184—186°/205—208° [- 71,9 Me]^{e)}
 Scillaren A: F. 230—240°^{f)}g)
 F. 270—273°; F. 187°/215°/
 222—228°^{e)} [- 73,8 Al-W]^{f)}
 II Transvaalinhexacetat: F. 200°/
 247—251°^{c)}; F. 158—162°
 [- 73,1 Me]^{e)}
 Scillaren-A-hexacetat: F. 220—225°^{h)};
 F. 159—163° [- 72,6 Me]^{e)}

III (R = H) Desgluco-transvaalin:
 F. 212—214° [- 94,2 Me]^{e)}
 Proscillaridin A: F. 219—222°
 [- 91,5 Me]^{f)}g)
 IV (R = Ac) amorph
 V (R = Bz) aus Desglucotransvaalin
 F. 150—152° [+ 34,2 Chf]^{e)}
 aus Proscillaridin A
 F. 150—152° [+ 31,8 Chf]^{e)}



VI Scillaridin A^{e)}l)^{k)} VII (R = H) Scillarenin
 F. 225—238° [- 16,8 Me]^{k)}l);
 F. 232—238° [- 16,5 Me]^{e)}
 VIII (R = Ac) F. 234—239° X (R = Ac) F. 230—247°
 [- 23,1 Chf]^{k)}l); [- 6,0 Chf]^{m)}n)
 F. 233—244° [- 24,8 Chf]^{e)}

Ac = CH₃CO—; Bz = C₆H₅CO—; die Zahlen in den eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Me = Methanol; Chf = Chloroform; Al-W = Äthanol-Wasser.

Die α-glykosidische Verknüpfung der L-Rhamnose mit Scillarenin in I und III ist nicht bewiesen.

Drehung sind sehr ähnlich. Hingegen liefern die zwei Aglykone stark verschiedene Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 , mit SbCl_3 ¹⁾ und mit Furfurol-Schwefelsäure-Eisessig²⁾. Das isolierte Aglykon war nach allen genannten Kriterien mit Scillarenin (VII) identisch und besonders nach den Farbreaktionen eindeutig von Bufalin (IX) verschieden (siehe Tabelle I im Exper. Teil). Zur weiteren Charakterisierung wurde es acetyliert. Das erhaltene krist. Acetat war nach Smp., Drehung, Misch-Smp. und IR.-Spektrum (siehe Fig. 2, Kurve VIII) mit authentischem Scillareninacetat (VIII) identisch.

„Transvaalin“ (I): Die Analysenwerte passten sowohl auf die von *Tschesche & Höttemann*^{d)} gegebene Formel $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{O}_{14}$ eines Monoacetats als auch auf die acetylfreien Formeln $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_{13}$ und $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_{13}$. Doch geben wir der letzteren den Vorzug, da bei der Acetylbestimmung keine Acetylgruppe nachgewiesen werden konnte³⁾. Der Stoff war methoxylfrei. Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve I) zeigte das erwartete Maximum. Die Analysenwerte, die Drehung und die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und SbCl_3 in Chloroform stimmten gut mit den Werten von authentischem Scillaren A (I) überein, doch waren die Smp. etwas verschieden⁴⁾. Unser „Transvaalin“ liess sich quantitativ in das krist. Acetat II vom Smp. 158–162° überführen, dessen Analyse auf die Formel $\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_{19}$ eines Hexacetats passte. Für Scillaren-A-hexacetat ist in der Literatur der Smp. 220–225°^{h)} mitgeteilt; doch liess sich authentisches Scillaren-A-hexacetat aus methanolischer Lösung durch Impfen mit „Transvaalin-hexacetat“ in die niederschmelzende Modifikation vom Smp. 158–162° überführen. Der Misch-Smp. gab keine Depression, die Drehung und die IR.-Spektren (siehe Fig. 2, Kurve II) waren gleich. Behandlung von „Transvaalin“ (I) mit Strophanthobiase⁵⁾ aus den Samen von *Strophanthus kombé* gab krist. D-Glucose und in fast quantitativer Ausbeute ein krist. Monoglykosid („Desgluco-transvaalin“ (III)), dessen Analyse auf die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_8$ passte und das acetylfrei war. Nach Smp., Misch-Smp., Drehung, IR.-Spektrum (siehe Fig. 2, Kurve III) und

¹⁾ Diese Farbreaktion wurde von *R. Neher & A. Wettstein*, *Helv.* **34**, 2278 (1951), für die Erkennung von Corticosteroiden verwendet, dann von *D. Lawday*, *Nature* **170**, 415 (1952), auf die digitaloiden Glykoside und Aglykone übertragen. Nach Angabe von Herrn Prof. *K. Meyer* ist diese Reaktion besonders zum Nachweis der Aglykone mit Cumalinring geeignet.

²⁾ Diese Farbreaktion wurde von Herrn Dr. *A. Katz* in unserem Laboratorium zum Nachweis von Glykosiden und Aglykonen des Scilla-Bufo-Typs auf Papier empfohlen.

³⁾ Wir vermuten, dass das positive Resultat von *Tschesche & Höttemann*^{d)} auf einem Analysenfehler beruht. Herzaktive Glykoside geben bei der Acetylbestimmung (besonders bei alkalischer Verseifung) leicht zu hohe Werte.

⁴⁾ Wir halten auch in diesem Falle den Smp. für die am wenigsten charakteristische Konstante, da dieser mit den Kristallisationsbedingungen, dem Zerreiben der Kristalle und der Erhitzungsgeschwindigkeit enorm ändert.

⁵⁾ Es wurde ein nach *J. Schmutz & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 370 (1947), aus den Samen von *Strophanthus kombé* bereitetes Präparat verwendet.

den Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und $SbCl_3$ in Chloroform ist „Desgluco-transvaalin“ mit Proscillaridin A (III) identisch. Dementsprechend liess sich das Monoglykosid III nach Behandlung mit $KHCO_3$ in wässrigem Methanol bei 25° unverändert zurückgewinnen. Während das Acetat IV bisher nicht kristallisierte, liess sich das Benzoat V von „Desgluco-transvaalin“ (III) nach Chromatographie an Al_2O_3 in Kristallen gewinnen. Seine Analyse stimmte auf die Formel $C_{51}H_{54}O_{11}$ eines Tribenzoats. Das aus authentischem Proscillaridin A (III) bereitete Benzoat erwies sich nach Smp., Misch-Smp., Drehung und Farbreaktionen als identisch. Der Vergleich der molekularen Drehungen von I, III und VII nach der Methode von *Klyne*¹⁾ ist bereits schon von *Stoll et al.*²⁾ durchgeführt worden. Für die D-Glucose in II wurde β -glykosidische Verknüpfung mit III abgeleitet, ... während für die Verknüpfung der L-Rhamnose mit VII kein eindeutiger Schluss gezogen werden konnte. Auf Grund von diesen Resultaten besteht unseres Erachtens kein Zweifel über die Identität von „Transvaalin“ mit Scillaren A (I)²⁾. Eine weitere Stütze erblicken wir auch in der direkten Isolierung des Aglykons Scillarenin (VII) aus dem Ätherextrakt.

Zum Schluss seien noch die Resultate der biologischen Prüfung, die wir Dr. *K. K. Chen*³⁾ verdanken, mitgeteilt. Als Vergleich geben wir noch die von *Stoll et al.*⁴⁾ früher mitgeteilten Werte.

Substanz	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze (nach <i>Hatcher</i>)
„Transvaalin“ (I)	10	$0,1670 \pm 0,0095^4)$
Scillaren A (I)	—	$0,145^k)$
„Desgluco-transvaalin“ (III)	10	$0,1847 \pm 0,0092$
Proscillaridin A (III)	—	$0,157^k)$
Scillarenin (VII)	—	$0,125^k)$

Nachtrag bei der Korrektur. Herr Prof. *R. Tschesche* teilte uns mit, dass er durch einen Zwischenfall bei der Isolierung des Transvaalins nur relativ kleine Mengen von diesem Glykosid zur Verfügung hatte, so dass eine Herstellung verschiedener Derivate nicht möglich war. Die grosse Ähnlichkeit in den Konstanten von Scillarenin und Bufalin hat offenbar dazu geführt, die Doppelbildung im Aglykon des Transvaalins zu übersehen. Leider war es aus Materialmangel auch nicht mehr möglich, die von den Autoren dieser Arbeit empfohlene Farbenreaktion zur Unterscheidung der beiden Bufadienolide durchzuführen.

¹⁾ *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet., Biochem. J. **47**, xli (1950).

²⁾ Möglicherweise enthält „Transvaalin“ manchmal eine Spur eines schwer abtrennbaren Begleitstoffes, was der Grund für den etwas von Scillaren A abweichenden Smp. sein könnte. Dass es sich nur um eine ganz geringe Menge handeln kann, geht aus der praktisch quantitativen Überführung von „Transvaalin“ in einheitliches Scillaren-A-hexacetat (II) hervor.

³⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, Ind., auch hier bestens für die Überlassung dieser Resultate.

⁴⁾ Von *K. K. Chen* bestimmt, zitiert nach *Tschesche & Höttemann*^{d)}.

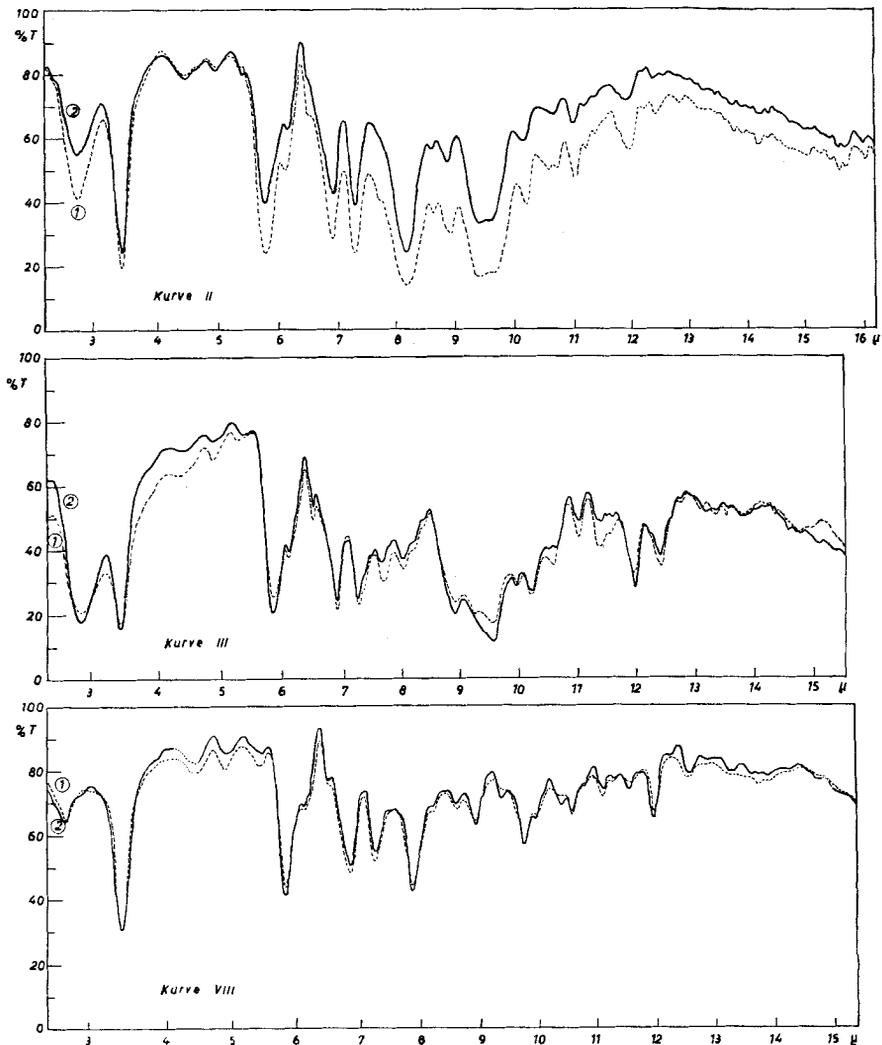


Fig. 2.

Infrarot-Absorptionsspektren¹⁾.

Kurve II: 1. „Transvaalin-hexacetat“.
2. Scillaren-A-hexacetat.

Kurve III: 1. „Desgluco-transvaalin“.
2. Proscillaridin A.

Kurve VIII: 1. Scillarenin-acetat aus *Urginea Burkei* Bkr.
2. Scillarenin-acetat.

¹⁾ Aufgenommen in Nujol mit einem Double Beam Spectrograph mit NaCl-Prisma, der im Physikalischen Institut der Universität Basel (vgl. R. Zbinden, E. Baldinger & E. Ganz, *Helv. phys. Acta* **22**, 411 (1949); R. Zbinden & E. Baldinger, *Helv. phys. Acta* **26**, 111 (1953)) konstruiert worden war.

Wir danken Herrn Prof. A. Stoll, Basel, auch hier bestens für die Überlassung von Scillarenin, Proscillaridin A, Scillaren A und Scillaren A-acetat, ferner danken wir Herrn Prof. T. Reichstein für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in hier verwendeter Ausführungsform 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 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum. Alle Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode¹⁾ ausgeführt. Das verwendete Al₂O₃ wurde stets vom Alkali befreit²⁾. Ausführung der *Liebermann*-Reaktion nach der Modifikation von *Stoll & Hofmann*³⁾.

Extraktion des Pflanzenmaterials. Die Zwiebeln wurden von den Hüllblättern befreit und wogen 5,89 kg. Sie wurden maschinell zerschnitten (die Schnitte sind teilweise rot gefärbt), wobei sich die Messer durch zähe Fasern leicht verkleben und sich ein die Haut stark reizender Zwiebelsaft bildet. Darauf wurde nach Zugabe von etwas Toluol 48 Std. bei 25° in N₂-Atmosphäre fermentiert, wobei sich keine nennenswerte Menge an Saft bildete. Dann wurde mit Alkohol überdeckt und am folgenden Tage abgepresst. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation wurden die vereinigten Lösungen mit frisch aus 10 Litern 2-n. Pb-diacetatlösung gefälltem und neutral gewaschenem Pb(OH)₂ ½ Std. geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung mit 2-n. H₂SO₄ auf pH 6 gebracht. Nach nochmaligem Zentrifugieren wurden die Pb-Niederschläge mit Alkohol aufgeschlemmt, zentrifugiert, alle klaren Lösungen vereinigt und in N₂-Atmosphäre im Vakuum bei 40–50° auf 1,5 l eingedampft⁴⁾. Zur Entfettung wurde einmal mit 1,5 l, dann zweimal mit je 1 l Petroläther ausgeschüttelt, die Auszüge dreimal mit je 100 cm³ Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 3,84 g Petroläther-Extrakt (gelbrotes Öl), der verworfen wurde.

Die mit Petroläther ausgeschüttelte Phase wurde im Vakuum auf ca. 400 cm³ eingengt, mit den obigen 3 Waschwässern vereinigt, dann dreimal mit je 1 l Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden dreimal mit je 75 cm³ Wasser, einmal mit 50 cm³ 2-n. Sodalösung, schliesslich einmal mit 50 cm³ Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft und bei 0,02 Torr getrocknet: 1,445 g (0,0245%) Ätherextrakt, der schwach bitter schmeckte; *Liebermann*-Reaktion zuerst rosa, nach 3" blau. (Biolog. Prüfung siehe Theoretischer Teil).

Die wässrige Phase und die ersten drei Waschwässer wurden vereinigt, im Vakuum bei 40° auf 750 cm³ eingengt, dann sechsmal mit je 1 l Chloroform und zehnmal mit je 1 l Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten je einen Scheidetrichter mit 100 cm³ Wasser, 50 cm³ 2-n. Sodalösung und 50 cm³ Wasser. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum wurden erhalten: 777 mg (0,0132%) Chloroform-Extrakt, stark bitter, rosa *Liebermann*-Reaktion und 9,15 g (0,155%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt, sehr stark bitter, *Liebermann*-Reaktion zuerst rosa, nach 1 Min. blau. (Biologische Prüfung beider Extrakte siehe Theoret. Teil).

Die wässrige Restlösung schmeckte nicht mehr bitter und wurde verworfen.

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

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

³⁾ A. Stoll & A. Hofmann, Helv. **18**, 401 (1935).

⁴⁾ Bis hierher wurde die Extraktion von der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, ausgeführt.

Untersuchung des Ätherextrakts (Scillarenin). 1,17 g amorpher Ätherextrakt wurden in 40 cm³ Benzol gelöst und an 36 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei jede Fraktion mit 120 cm³ Lösungsmittel eluiert wurde. Die Fraktionen 1—6 (eluiert mit Benzol) gaben 25 mg öliges Material, das verworfen wurde.

Die Fraktionen 7—13 (320 mg), eluiert mit Benzol-Chloroform-(19:1) gaben aus Äther 90 mg Kristalle vom Smp. 188—240° (rohes Scillarenin).

Die Fraktionen 14—31 (eluiert mit Benzol-Chloroform-Gemischen, Chloroform und Chloroform-Methanol-(99:1)) gaben 76 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 32—38 (159 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol-(19:1) und -(9:1)) gaben aus Methanol-Äther 16 mg Kristalle vom Smp. 150—188°, die nicht weiter untersucht wurden. Die Fraktionen 39—50 (eluiert mit Chloroform-Methanol-(4:1), -(1:1) und reinem Methanol) gaben 130 mg amorphes Material.

Untersuchung des Chloroformextrakts. 657 mg amorpher Chloroformextrakt wurden in 20 cm³ Chloroform gelöst und an 20 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei jede Fraktion mit 65 cm³ Lösungsmittel eluiert wurde. Die Fraktionen 1—8 (eluiert mit Chloroform und mit Chloroform-Methanol-(99:1)) gaben 83 mg amorphes Material. Die Fraktionen 9—20 (eluiert mit Chloroform-Methanol-(49:1), -(24:1) und -(9:1)) gaben 367 mg leicht violett gefärbtes amorphes Material. Die Fraktionen 21—25 (eluiert mit Chloroform-Methanol-(4:1) und -(1:1) und reinem Methanol) gaben 160 mg amorphes Material. Die zur Kontrolle untersuchten Fraktionen 1, 7, 10, 13, 16, 19, 22 und 25 zeigten alle ein ausgeprägtes Maximum bei 298—300 m μ mit $\log \epsilon = 3,58-3,65$, berechnet auf das Molekulargewicht 530,70 (Proscillaridin A).

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts (Scillarenin A („Transvaalin“ (I)). a) *Chromatographie an Al₂O₃*. 2,0 g amorpher Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden in 50 cm³ Chloroform-Methanol-(9:1) gelöst und an 40 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei 200 cm³ Lösungsmittel pro Fraktion zum Nachwaschen dienten.

Die Fraktionen 1—14 (eluiert mit Chloroform, das 2 bis 20% Methanol enthält) lieferten 97 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 15—30 (808 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol-(1:1) und mit Methanol) gaben aus Methanol 633 mg rohes Scillarenin A („Transvaalin“ (I) vom Smp. 174—187°.

Die Fraktionen 31—40 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Essigester-(1:1:1), das 0,5—5% Essigsäure enthält) gaben 1,07 g amorphes Material.

b) *Extraktion mit Chloroform-Alkohol-(9:1)*. 6,42 g amorpher Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden in 100 cm³ Wasser gelöst, dann 20mal mit je 100 cm³ Chloroform-Alkohol-(9:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden zweimal mit je 20 cm³ Wasser, einmal mit 10 cm³ gesättigter KHCO₃-Lösung und einmal mit 20 cm³ Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft; 5,5 g Rückstand, der aus Methanol nach Impfen mit „Transvaalin“ (I) 1,85 g rohes Scillarenin A („Transvaalin“ (I) vom Smp. 184 bis 186° lieferte. Die wässrige Restphase schmeckte nicht mehr bitter und wurde verworfen.

Scillarenin (VII) aus *Urginea Burkei Bkr.* (Äther-Extrakt). Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Methanol 65 mg derbe Prismen vom Smp. 232—238° (Zers.); $[\alpha]_D^{16} = -16,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 0,9919 in Methanol).

14,87 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,164^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,666 mg Subst. gaben 10,050 mg CO₂ und 2,840 mg H₂O (OAB)

4,733 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 3,642 mg H₂O (A. P.)

C₂₄H₃₂O₄ (384,50) Ber. C 74,96 H 8,39%

Gef. „ 74,81; 74,78 „ 8,67; 8,61%

Liebermann-Reaktion: rosa, blau (3^u), türkis (1^u). UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve I) zeigte ein Maximum bei 300 m μ ; $\log \epsilon = 3,75$. Vergleich mit authentischem Scillarenin und Bufalin siehe Tab. I.

Scillarenin-acetat (VIII) aus VII. 15,3 mg Scillarenin (VII) (zweite Qualität) aus *Urginea Burkei Bkr.* mit 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei 25° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther-(1:3) gab 20,6 mg

Rohprodukt. Aus Methanol 7,3 mg Nadeln vom Smp. 217–243°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. 233–244°; $[\alpha]_D^{23} = -24,8^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,482$ in Chloroform).

4,79 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,119^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Infrarot-Spektrum (siehe Fig. 2, Kurve VIII) identisch mit demjenigen von authentischem Scillarenin-acetat. Weitere 20,4 mg authentisches Scillarenin wurden wie oben acetyliert und lieferten nach mehrmaligem Umkristallisieren Scillarenin-acetat in Prismen vom Smp. 228–238°.

Tabelle I.
Identifizierung von Scillarenin (VII).

	Scillarenin Präp. A. Stoll	Scillarenin aus Urginea Burkei	Bufalin Präp. K. Meyer
Schmelzpunkt ¹⁾ (krist. aus Methanol)	225–238°	232–238° (Sintern ab 226°)	231–240° (Sintern ab 218°)
Probe stark zerrieben	222–234° (Sintern ab 210°)	240–244° (Sintern ab 226°)	228–238° (Sintern ab 218°)
Mischschmelzpunkt (Probe stark zerrieben)		220–244°	222–228° (Sintern ab 218°)
$[\alpha]_D$	$-16,8^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (Me) $+17,9^{\circ} \pm 3^{\circ}$ (Chf)	$-16,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (Me)	$-8,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (Chf)
Farbreaktion mit 84-proz. H ₂ SO ₄ :			
0'	rot-orange	rot-orange	blassgelb
1'	rot-violett	rot-violett	gelblich
25'	blau-violett	blau-violett	rot-violett mit grünem Ring
40'	blau mit grüner Randzone	blau mit grüner Randzone	grün
Tüpfelreaktion mit 20-proz. SbCl ₃ in Chloroform auf Papier mit je 80 γ Substanz:			
weisses Licht, in Kälte	rosa	rosa	farblos
weisses Licht nach Erwärmen	violett	violett	blassgelb
UV.-Licht, in Kälte	violett	violett	blassgelb
Farbreaktion mit Furfurol- Schwefelsäure-Eisessig mit je 80 γ auf Papier:			
in Kälte	rot mit blauer Randzone	rot mit blauer Randzone	farblos
nach Erwärmen	violett	violett	schwach blau
Acetat:			
Schmelzpunkt (krist. aus Methanol)	228–238° (Zers.)	233–244° (Zers.)	230–247°
Probe stark zerrieben	232–240° (Zers.)	224–232° (Zers.)	—
Mischschmelzpunkt (Probe stark zerrieben)		232–236°	
$[\alpha]_D$ (in Chloroform)	$-23,1^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$	$-24,8^{\circ} \pm 4^{\circ}$	$-6,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$

¹⁾ Die in Tab. I gegebenen Smp. sind nicht die Werte der Literatur, sondern wurden neu auf unserm Apparat bestimmt.

Scillaren A („Transvalin“) (I) aus *Urginea Burkei* Bkr. Aus Methanol entwender Prismen vom Smp. 184—186° oder Blättchen vom Smp. 208—211°. Durch Animpfen liessen sich die beiden Kristallmodifikationen ineinander überführen; $[\alpha]_D^{23} = -71,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,011$ in Methanol).

15,29 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,727^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Das lufttrockene Präparat gab bei der Trocknung 4,26% (OAB) bzw. 3,96% (A. P.) Gewichtsverlust (für 1 Mol H₂O ber. 2,58%).

3,908 mg Subst. gaben 8,873 mg CO₂ und 2,718 mg H₂O (OAB)

4,581 mg Subst. gaben 10,465 mg CO₂ und 3,070 mg H₂O (A. P.)

3,722 mg Subst. verbrauchten 0,0 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

7,722 mg Subst. verbrauchten 0,025 cm³ 0,01-n. NaOH (Acetylbest. 1) (A. P.)

C₃₆H₅₂O₁₃ (692,78) Ber. C 62,41 H 7,57 —COCH₃ 0,0 —OCH₃ 0,0%

C₃₈H₅₆O₁₄ (736,82) Ber. „ 61,94 „ 7,66 „ 5,84 „ 0,0%

Gef. „ 61,96; 62,34 „ 7,78; 7,50 „ —; 0,0 „ 0,0%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: orange-rot (0'), violett (1'), blaviolett (20'), blau (30'), farblos (2 Std.). Tüpfelreaktion mit 20-proz. SbCl₃ in Chloroform auf Papier (mit 50 γ Subst.): in weissem Licht brauner, in UV.-Licht gelbroter Fleck. UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve I) zeigte ein Maximum bei 300 μ ; $\log \epsilon = 3,74$. Biologische Prüfung siehe den theoretischen Teil.

Die Werte der Literatur für Smp. und $[\alpha]_D$ für die Transvaalin-Präparate von *Louw*^{a) b) c)} und *Tschesche & Höttemann*^{d)} und für Scillaren A von *Stoll et. al.*^{f) g)} sind auf der Formelseite gegeben.

Der Misch-Smp. unseres „Transvaalins“ (I) vom Smp. 182—186° mit einem Präparat von *Louw*^{a) b) c)}, das auf dem *Kofler*-Block auch bei 182—186° schmolz, gab keine Depression. Ebenso waren die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ und SbCl₃ gleich.

Authentisches Scillaren A, das auf dem *Kofler*-Block bei 192°/250—257° schmolz, gab aus Methanol nach Impfen mit „Transvaalin“ kleine Kristallrosetten vom Smp. 187°/215°/222—228° (Gelbfärbung). Die Mischsmp. sind nicht eindeutig, da sie sehr stark von Erhitzungsgeschwindigkeit und Stärke des Zerreibens der Proben abhängen. Hingegen waren die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ genau gleich.

Scillaren-A-hexacetat („Transvaalin-hexacetat“) (II) aus *Urginea Burkei* Bkr. 110 mg „Transvaalin“ (II) wurden mit 1 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ abs. Acetanhydrid 48 Std. bei 20° stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurden aus Methanol 126 mg Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 158 bis 162° schmolzen; $[\alpha]_D^{16} = -73,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,933$ in Methanol).

13,98 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,682^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Das lufttrockene Präparat gab bei der Trocknung 6,91% Gewichtsverlust.

4,117 mg Subst. gaben 9,139 mg CO₂ und 2,522 mg H₂O (A. P.)

C₄₈H₆₄O₁₉ (945,00) Ber. C 61,00 H 6,83% Gef. C 60,58 H 6,86%

Authentisches Scillaren-A-hexacetat (II) vom Smp. 192°/249—256° gab aus Methanol nach Impfen mit „Transvaalin-hexacetat“ vom Smp. 158—162° Nadeln vom Smp. 159—163°. Die Mischprobe eines stark zerriebenen Präparats vom Smp. 151—156° mit „Transvaalin-hexacetat“ (stark zerrieben: Smp. 146—151°) schmolz bei 145—155° und zeigte somit keine Depression.

Drehung von authentischem Scillaren-A-hexacetat vom Smp. 159—163°; $[\alpha]_D^{25} = -72,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,199$ in Methanol).

11,91 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = -0,87^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Proscillaridin A („Desgluco-transvaalin“) (III) aus „Transvaalin“. 452 mg „Transvaalin“ (I) wurden in 500 cm³ Wasser warm gelöst, dann auf 35° gekühlt und mit einer Lösung von 910 mg Strophanthobiasen²⁾ aus *Strophanthus kombé* in

¹⁾ Ausgeführt nach *R. Kuhn & H. Roth*, B. **66**, 1274 (1933), aber 5 Std. mit 1-n. NaOH in Methanol unter Zusatz von 1,0 cm³ reinstem Pyridin verseift.

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

10 cm³ Wasser versetzt. Nach Zugabe von 2 cm³ Toluol wurde 3 Tage bei 37° gehalten, dann im Vakuum bei 40° auf 40 cm³ eingedampft, das Enzym mit 200 cm³ Alkohol ausgefällt und durch eine Schicht von gewaschener Kieselgur (Hyflo Super Cel) abgenutscht. Der Filterrückstand wurde mit 80-proz. Alkohol und abs. Alkohol nachgewaschen, die vereinigten Filtrate im Vakuum bei 40° auf 20 cm³ eingedampft, dann mit 20 cm³ Wasser versetzt und nochmals im Vakuum bei 40° auf 30 cm³ eingengt. Dann wurde dreimal mit je 30 cm³ Äther, dann sechsmal mit je 30 cm³ Chloroform und schliesslich sechsmal mit je 30 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit wenig Wasser, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben: 22 mg Ätherextrakt, 333 mg Chloroformextrakt und 44 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Die 22 mg Ätherextrakt gaben aus Methanol derbe Prismen vom Smp. 212–214°, die mit „Desgluco-transvaalin“ (III) identisch waren.

Die 333 mg Chloroformextrakt gaben aus Methanol nach Impfen mit Kristallen aus dem Ätherextrakt 245 mg rohes „Desgluco-transvaalin“ vom Smp. 217–220°.

Die 44 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt kristallisierten nicht, schmeckten nicht bitter und wurden verworfen. „Desgluco-transvaalin“ (III) gab nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol Prismen vom Smp. 212–214°; $[\alpha]_D^{22} = -94,2^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,383$ in Methanol).

20,73 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = -1,302^\circ \pm 0,02^\circ$

Das luftgetrocknete Präparat gab bei der Trocknung 6,54% (A. P.); 6,23% (S. W.) Gewichtsverlust; C₃₀H₄₂O₈, 2H₂O (566,67) Ber. 6,34%.

4,131 mg Subst. gaben 10,215 mg CO₂ und 3,005 mg H₂O (A. P.)

6,649 mg Subst. verbrauchten 0,035 cm³ 0,01-n. NaOH = Blindwert (A. P.)¹⁾

4,004 mg Subst. verbrauchten 0,24 cm³ 0,01-n. NaOH = Blindwert (S. W.)²⁾

C ₃₀ H ₄₂ O ₈ (530,70)	Ber. C 67,90	H 7,98	–COCH ₃ 0,0%
C ₃₂ H ₄₆ O ₉ (574,69)	Ber. „ 66,87	„ 8,07	„ 7,3%
	Gef. „ 67,48	„ 8,14	„ 0,0%

Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄: orange-rot (0'), violett (1'), blaviolett (20'), blau (30'), blassblau (2 Std.). Tüpfelreaktion mit 20-proz. SbCl₅ in Chloroform auf Papier: in weissem Licht braun, im UV.-Licht rotvioletter Fleck (mit 100 γ Subst.).

Die Farbreaktionen von authentischem Proscillaridin A waren genau gleich.

Die Mischprobe von „Desgluco-transvaalin“ (stark zerriebene Probe vom Smp. 212 bis 215°) mit authentischem Proscillaridin A (stark zerriebene Probe vom Smp. 214–217°) schmolz bei 215–220° und zeigte somit keine Depression.

Die Mischprobe mit „Transvaalin“ (I) vom Smp. 184–186°/208–211° schmolz bei 170–205°.

Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve I) zeigte ein Maximum bei 300 m μ ; log $\epsilon = 3,74$. Biologische Prüfung siehe Theoret. Teil.

Nachweis der D-Glucose. Die nach der obigen Extraktion verbliebene wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden vereinigt, im Vakuum bei 40° auf 5 cm³ eingedampft, durch ein mit gewaschener Kohle gedichtetes Filter filtriert und vollständig zum Sirup eingedampft. Nach Verflüssigen mit 1 Tropfen Wasser wurde mit 5 cm³ abs. Methanol versetzt, von der Fällung abfiltriert, das Filtrat eingedampft und diese Operation mehrmals wiederholt, bis keine Fällung mehr entstand. Der Sirup wurde dann in 1 cm³ Methanol gelöst und wie vorher mit ca. 4 cm³ abs. Äthanol so lange behandelt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Der klare Zuckersirup (110 mg) gab, in einigen Tropfen Methanol gelöst, nach Animpfen mit D-Glucose 18 mg rohe D-Glucose, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 138–141° schmolz; $[\alpha]_D^{22} = +76,8^\circ$ (nach 4 Min.) $\rightarrow +52,9^\circ \pm 3^\circ$ (Endwert nach 16 Std.; $c = 0,813$ in Wasser).

8,23 mg Subst. zu 1,011 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = +0,625^\circ; +0,430^\circ \pm 0,02^\circ$

Misch-Smp. mit α -D-Glucose (wasserfrei vom Smp. 140–142°): 138–142°.

¹⁾ Ausgeführt nach R. Kuhn & H. Roth, B. 66, 1272 (1933): 3 Std. mit 1-n. NaOH in Methanol unter Zusatz von 1,0 cm³ Pyridin als Lösungsmittel verseift.

²⁾ Ausgeführt nach E. Wiesenerger, Mikroch. 33, 51 (1948).

Proscillaridin-A-acetat („Desgluco-transvaalin-acetat“) (IV): 54 mg „Desgluco-transvaalin“ (III) wurden mit 1 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ abs. Acetanhydrid 2 Tage bei 25° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung lieferte 71 mg amorphes Rohprodukt, das auch nach Chromatographie an Al₂O₃ bisher nicht kristallisierte.

Proscillaridin-A-tribenzoat („Desgluco-transvaalin-tribenzoat“) (V) aus III. 55 mg authentisches Proscillaridin A (III) wurden mit 1,0 cm³ abs. Pyridin und 0,6 cm³ Benzoylchlorid 30 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann nach Zugabe von 0,5 cm³ Methanol weitere 3 Std. stehengelassen. Das nach üblicher Aufarbeitung mit Chloroform erhaltene Rohprodukt wurde sofort an 2 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 5 cm³ Lösungsmittel pro Fraktion. Die erste mit Benzol-Petroläther-(1:1) und Benzol eluierte Fraktion lieferte Benzoensäuremethylester. Die folgenden mit Benzol-Chloroform-(9:1) und -(8:2) eluierten Fraktionen gaben zusammen 65 mg Rohprodukt. Aus Benzol-Äther-Petroläther 56 mg Kristalle vom Smp. 145–151° (die ersten Kristalle (Nadeln) wurden aus wenig Methanol bei 0° nach längerem Stehen erhalten). Nach mehrmaligem Umkristallisieren feine Nadeln vom Smp. 150–152°; $[\alpha]_D^{25} = +31,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,022$ in Chloroform).

10,39 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = +0,325^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,979 mg Subst. gaben 0,258 mg Gewichtsverlust (= 6,48%)

3,721 mg Subst. gaben 9,891 mg CO₂ und 2,150 mg H₂O (OAB)

C₅₁H₅₄O₁₁ (842,95) Ber. C 72,66 H 6,46% Gef. C 72,54 H 6,47%

30,5 mg „Desgluco-transvaalin“ (III) wurden wie oben beschrieben benzoilyliert. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an Al₂O₃ gab 20 mg Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Äther-Petroläther bei 150–152° (Nadeln) schmolzen; $[\alpha]_D^{24} = +34,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,7358$ in Chloroform).

7,31 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +0,252^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Die Mischprobe beider Benzoate schmolz bei 150–151°.

Verseifungsversuch von „Desgluco-transvaalin“ (III) mit KHCO₃: 68 mg „Desgluco-transvaalin“ (III) wurde in 75 cm³ Methanol gelöst, mit 3,5 cm³ einer 3-proz. wässrigen KHCO₃-Lösung versetzt und 38 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Entfernen des Methanols im Vakuum bei 30° wurde Wasser (10 cm³) zugegeben und gründlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben 69 mg Rohprodukt. Aus Methanol Kristalle vom Smp. 213 bis 214°; $[\alpha]_D^{21} = -70,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,931$ in Chloroform).

13,95 mg Subst. zu 1,499 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0,659^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial III gab keine Depression.

Zusammenfassung.

Aus den Zwiebeln von *Urginea burkei* Bkr. wurden zwei krist. Stoffe isoliert. Der in geringer Menge isolierte Stoff der Summenformel C₂₄H₃₂O₄ war mit Scillarenin (VII) identisch. Sein Acetat stimmte dementsprechend mit Scillarenin-acetat (VIII) überein.

Der in grösserer Menge erhaltene Stoff war mit dem von Lowy isolierten „Transvaalin“ identisch, für das die Formel C₃₆H₅₂O₁₃ abgeleitet wird. „Transvaalin“ und „Transvaalin-hexacetat“ erwiesen sich als identisch mit Scillaren A (I) bzw. Scillaren-A-hexacetat (II). Spaltung von I mit Strophanthobiase gab krist. D-Glucose und krist. „Desgluco-transvaalin“, das sich als identisch mit Proscillaridin A (III) erwies. III wurde durch das krist. Tribenzoat V charakterisiert. I und III enthielten keine Acetylgruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität, Basel.