

160. Odorosid K und Odorobiosid K. Die Glykoside von *Nerium odorum Sol.*,

6. Mitteilung¹⁾).

Glykoside und Aglykone, 135. Mitteilung²⁾3)

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

(28. IV. 54.)

Aus der Rinde von *Nerium odorum Sol.* wurde kürzlich in kleiner Menge das Acetat eines neuen Glykosids isoliert und als Odorosid-K-acetat bezeichnet^{b)}. Die Isolierung wurde jetzt mit grösseren Mengen vorhandener Extrakte aus 8 kg Rinde⁴⁾ wiederholt und lieferte 5,27 g Odorosid-K-acetat⁵⁾, das für die Konstitutionsaufklärung diente. Ausserdem wird über die Isolierung eines weiteren Glykosids berichtet, das wir Odorobiosid K nennen.

Die früher^{b)} mitgeteilten Analysen von Odorosid-K-acetat passten auf die Summenformel $C_{56}H_{80}O_{21}$ mit einer Methoxylgruppe. Der Stoff zeigte im UV. selektive Absorption mit einem Maximum bei 217 m μ , wie sie für digitaloide Lactone typisch ist. Die Höhe dieses Maximums war mit obiger Formel eines Triglykosid-acetats gut verträglich.

Durch Verseifung des Acetats mit $KHCO_3$ in wässrigem Methanol haben wir jetzt das freie Odorosid K in kristallisierter Form gewonnen. Wie im folgenden gezeigt wird, besitzt Odorosid-K-acetat Formel II (Heptacetat), ist also nur in den Glucoseresen acetyliert, so dass die vollständige Verseifung unter den genannten Bedingungen keine Schwierigkeiten bot⁶⁾. Die Analysenwerte von Odorosid K (I) passten auf die Formel $C_{42}H_{66}O_{17}$; der Stoff ist somit isomer mit dem kürzlich untersuchten Triglykosid Echujin⁷⁾. Im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 1) zeigte er nur ein Maximum bei 217 m μ , $\log \varepsilon = 4,20$. Nach Vorliegen von Impfkristallen gelang es, aus chromatographisch angereicherten Extrakten eine kleine Menge

¹⁾ 5. Mitteilung: *W. Rittel & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 554 (1953).

²⁾ 134. Mitteilung: *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 1004 (1954).

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

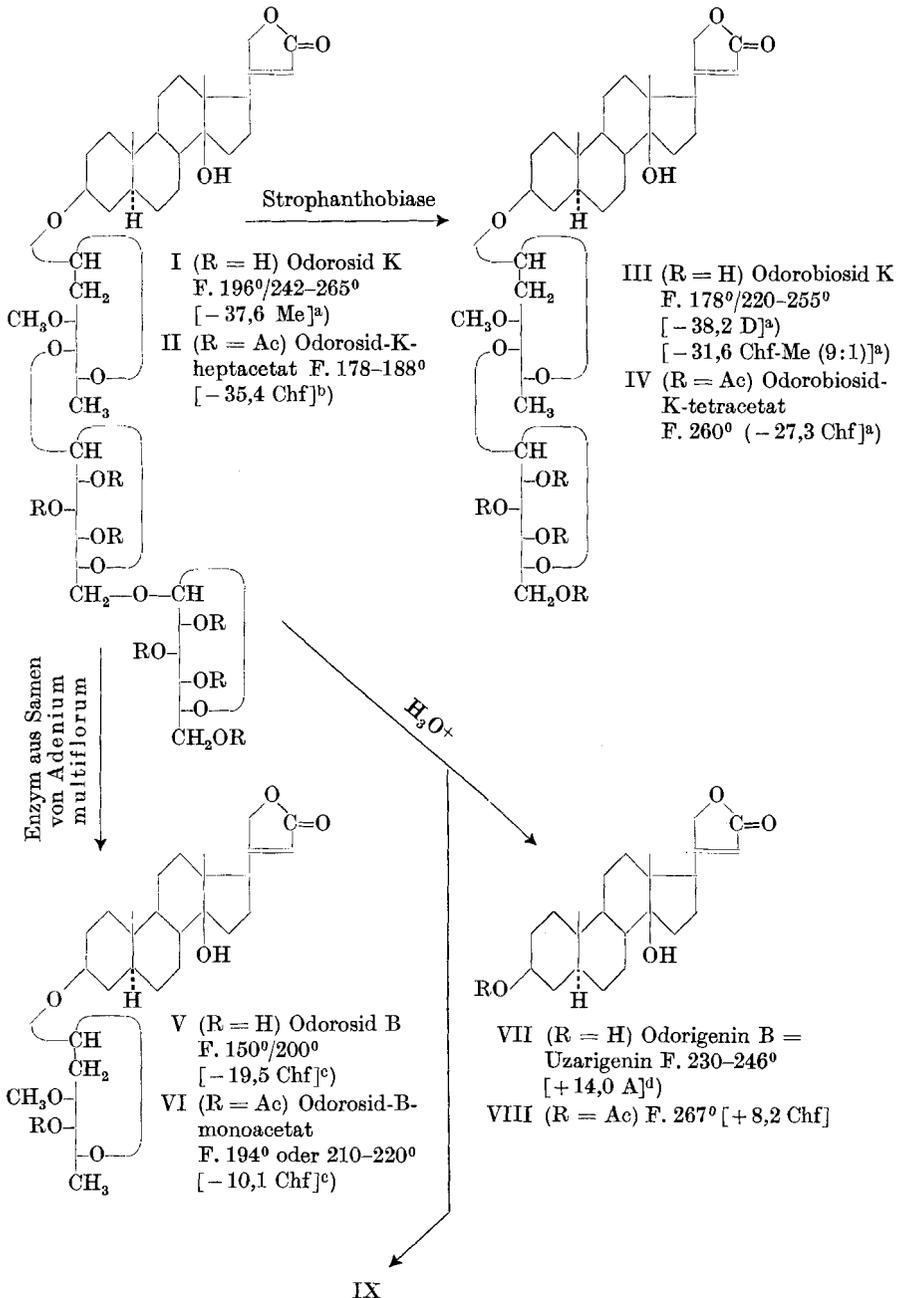
⁴⁾ Zur Beschaffung und Verarbeitung dieses Pflanzenmaterials siehe *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 687 (1952), sowie *W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein*^{b)}).

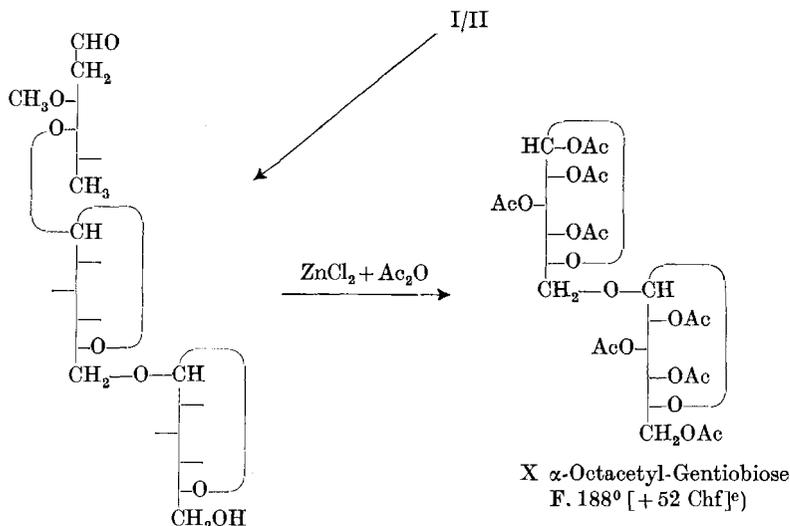
⁵⁾ Diese Isolierung wurde von Herrn cand. chem. *W. D. Lutz* und Herrn cand. chem. *R. F. Mauli* durchgeführt, denen auch hier dafür bestens gedankt sei.

⁶⁾ Acetylgruppen in Digitalose- oder Thevetose-Resten werden unter diesen Bedingungen nur unvollständig verseift, vgl. *A. Aebi & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1277 (1951), sowie *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 687 (1952).

⁷⁾ *J. C. Hess, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 2202 (1952).

Odorosid K auch direkt in Kristallen zu isolieren. Damit ist gezeigt, dass dieses Glykosid in der Rinde tatsächlich in freier und nicht in partiell acetylierter Form enthalten ist.





IX Odorotriose roh [− 1 W]^a)

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

Einen guten Einblick in die Konstitution lieferte der enzymatische Abbau. Mit Strophanthobiase aus *Strophanthus kombé* wurde Odorosid K unter Abspaltung von 1 Mol D-Glucose¹⁾ nur bis zur Diglykosidstufe abgebaut²⁾. Das Diglykosid wurde in Kristallen erhalten und als Odorobiosid K (III) bezeichnet. Die Analysen passten auf die Formel C₃₆H₅₆O₁₂ mit einer Methoxygruppe; es liess sich durch ein krist. Tetracetat IV charakterisieren. Odorobiosid K (III) ist in geringer Menge selbst in der Rinde enthalten. Es konnte aus geeigneten Extrakten (Mutterlaugen des Odorosids D) isoliert werden³⁾. Sowohl das freie Glykosid wie sein Acetat waren mit den entsprechenden Präparaten aus dem enzymatischen Abbau identisch.

a) Exp. Teil dieser Arbeit.

b) W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 434 (1953).

c) S. Rangaswami & T. Reichstein, *Pharm. acta Helv.* **24**, 159 (1949).

d) S. Rangaswami & T. Reichstein, *Helv.* **32**, 939 (1949).

e) C. S. Hudson & J. M. Johnson, *Am. Soc.* **39**, 1272 (1916).

1) Wegen Zeitmangel musste auf die Isolierung der D-Glucose verzichtet werden. Die unten beschriebene Isolierung von Gentiobiose zeigt aber eindeutig, dass es sich um Glucose handeln musste.

2) Echuji⁴⁾ sowie Odorotriosid-G-monoacetat (*A. Rheiner* u. Mitarb.⁵⁾) werden von demselben Enzympräparat teilweise bis zur Monoglykosidstufe gespalten.

3) Eine kleine Menge Odorobiosid K ist vermutlich schon von Rangaswami^{c)} erhalten worden. Dort³⁾ sind auf Seite 178 Kristalle von „Odorosid D“ beschrieben worden, die bei 172–174° schmolzen, sich aber bald in die hochschmelzende Form umlagerten. Dabei hat es sich höchstwahrscheinlich um Odorobiosid K (III) gehandelt.

4) Siehe Anm. 7, Seite 1361.

5) Siehe Anm. 6, Seite 1361.

Ein weitergehender Abbau von Odorosid K (I) benützte das Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum Kl.*¹⁾ Neben geringen Mengen Odorobiosid K konnte jetzt ein krist. Monoglykosid erhalten werden, das sich mit Odorosid B (V) identifizieren liess. Zur Charakterisierung wurde das Acetat VI bereitet. Odorosid B (V) kommt reichlich in der Rinde von *Nerium odorum* vor^{c)}, und seine Konstitution ist früher^{d)} aufgeklärt worden. – Durch diesen Abbau wird somit das Aglykon sowie Natur und Bindung des ersten Zuckers im Odorosid K gesichert.

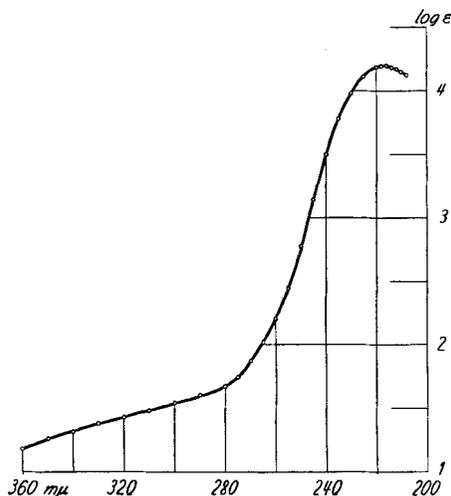


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Odorosid K (I) in Alkohol²⁾.

Maximum bei 217 m μ , log ϵ = 4,20 berechnet auf C₄₂H₆₆O₁₇ (842,95).

Durch milde saure Hydrolyse lässt sich Odorosid K (I) glatt in Odorigenin B (= Uzarigenin) (VII) und einen Zucker spalten, den wir als Odorotriose (IX) bezeichnen, obwohl Versuche zur Kristallisation und Charakterisierung aus Zeitmangel leider unterbleiben mussten³⁾. Das Genin VII war identisch mit authentischem Material aus Odorosid B^{d)} und wurde als Acetat charakterisiert. Zum Nachweis der Verknüpfung der zwei Glucosereste wurde die rohe Odorotriose (IX) der Acetolyse mit ZnCl₂ in Acetanhydrid⁴⁾ unter-

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

²⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem „Beckman Quartz-Spectrophotometer Modell DU“.

³⁾ M. I. Turkovic, Bl. Acad. Royale Méd. de Belgique (VI) **19**, 55 (1954), isolierte aus den Samen von *Strophanthus intermedius* das Triglycosid „i“-Strophanthosid und erhielt daraus durch Hydrolyse eine krist. Triose, Smp. 227°, $[\alpha]_D^{20} = +10,6^\circ$ (in Wasser), die möglicherweise mit Odorotriose (IX) identisch ist.

⁴⁾ Zur Methodik vgl. R. Tschesche, B. **69**, 2368 (1936).

worfen. Wie in analogen Fällen¹⁾²⁾³⁾ liess sich krist. α -Octaacetyl-gentiobiose (X) in 23% Ausbeute gewinnen. Dieser Versuch spricht stark dafür, dass die beiden Glucosereste in I als Gentiobiose vorliegen, d. h. 6- β -glucosidisch verknüpft sind. Der Vergleich der molekularen Drehungen⁴⁾ von I, III, V und VII (vgl. Tab. I) zeigt, dass alle drei glykosidischen Bindungen in der β -Form vorliegen. Damit dürfte die Formel I für Odorosid K und Formel III für Odorobiosid K bewiesen sein.

Tabelle I.

Substanz	$[\alpha]_D$	$[M]_D^{5)}$
Odorosid K (I)	$-37,6^0 \pm 2^0$	$-318^0 \pm 17^0$ (M)
Odorobiosid K (III)	$-31,6^0 \pm 2^0$	$-215^0 \pm 14^0$ (Chf-M(9:1))
Odorosid B (V)	$-19,5^0 \pm 2^0$	$-101^0 \pm 10^0$ (Chf)
Odorigenin B (VII)	$-14,0^0 \pm 3^0$	$+ 52^0 \pm 11^0$ (A)
Drehungsbeitrag der letzten D-Glucose in I (Differenz I–III)		$-103^0 \pm 31^0$
Drehungsbeitrag der D-Glucose in III (Differenz III–V)		$-114^0 \pm 24^0$
Drehungsbeitrag der Diginose in V (Differenz V–VII)		$-153^0 \pm 21^0$
α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$	$+ 160,8^0$	$+ 312^0$ (90-proz. A) ⁶⁾
β -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$	$- 32,8^0$	$- 64^0$ (90-proz. A) ⁶⁾
α -Methyl-D-diginosid- $\langle 1,5 \rangle$	$+ 81,4^0 \pm 2^0$	$+ 142^0 \pm 3^0$ (An) ⁷⁾
β -Methyl-D-diginosid- $\langle 1,5 \rangle$?	$- 200^0 \pm 50^0$ (Schätzung)

A = Äthanol; An = Aceton; Chf = Chloroform; M = Methanol.

Herr Dr. *Chen*⁸⁾ hatte die Freundlichkeit, die Toxizität der beiden neuen Glykoside, eines frischen Präparates von Odorobiosid B sowie von Uzarigenin (Odorigenin B) an der Katze zu prüfen. Die Resultate sind aus Tab. II ersichtlich.

Wie die meisten anderen Uzarigenin-glykoside sind somit auch diese drei relativ schwach wirksam. Auffallend ist jedoch, dass hier Odorigenin B (= Uzarigenin) stärker wirkt.

Mit dieser Arbeit sind sämtliche bisher in reiner Form aus der Rinde von *Nerium odorum* isolierten Glykoside in ihrer Konstitution aufgeklärt worden. Tab. III gibt eine Übersicht.

¹⁾ Zur Methodik vgl. *R. Tschesche*, B. **69**, 2368 (1936).

²⁾ *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 687 (1952).

³⁾ *J. C. Hess, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **35**, 2202 (1952).

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

⁵⁾ $[M]_D = 0,01 M \cdot [\alpha]_D$; M = Molekulargewicht.

⁶⁾ *W. A. van Ekenstein*, R. **13**, 183 (1894).

⁷⁾ *Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **31**, 1630 (1948).

⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

Tabelle II.

Substanz	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze
Odorosid K (I)	5	4,735 \pm 0,8864
Odorobiosid K (III) . . .	6	2,290 \pm 0,2652
Odorosid B (V) ¹⁾ . . .	2	2,102 \pm 0,1549 ²⁾
Odorigenin B (Uzarigenin) (VII) . . .	10	1,519 \pm 0,1832

Tabelle III.

Konstitution der aus der Rinde von *Nerium odorum* bisher isolierten Glykoside.

Odorosid A ^{c)}	= Digitoxigenin- β -D-diginosid ^{c)} ^{d)} .
Odorosid B ^{c)}	= Uzarigenin- β -D-diginosid ^{c)} ^{d)} .
„Odorosid C ^{c)} “	= Das ursprünglich ^{c)} als Odorosid C bezeichnete Präparat stellte höchstwahrscheinlich, wie schon damals vermutet, nicht ganz reines Odorosid D dar ³⁾ .
Odorosid D ^{c)} ⁴⁾	= Digitoxigenin- β -D-glucosido- β -D-diginosid ⁴⁾ .
„Odorosid E ^{c)} “ ⁴⁾	= Gemisch von Odorosid F (= Gracilosid ^{b)} ⁵⁾), Digitalinum-verum-16-monoacetat ^{b)}) und 16-Anhydro-digitalinum-verum ^{b)}).
Odorosid F ^{d)}	= Gracilosid ⁴⁾ ⁵⁾) = Digitoxigenin- β -D-glucosido- β -D-digitalosid.
„Odorosid G ^{c)} “	= Odorotriosid-G-monoacetat ⁶⁾) = Digitoxigenin- β -D-glucosido- β -D-glucosido-monoacetyl- β -D-digitalosid ⁶⁾).
Odorosid H ^{b)}	= Digitoxigenin- β -D-digitalosid.
„Odorosid J ^{c)} “ ^{b)}	= Gemisch von Odorosid L und Odorosid M, die nur in Form der Acetylderivate isoliert wurden.
Odorosid K ^{b)} ⁷⁾	= Uzarigenin- β -D-glucosido- β -D-diginosid.
Odorobiosid K ⁷⁾	= Uzarigenin- β -D-glucosido- β -D-diginosid.
Acetyl-odorosid-L ^{b)}	= Erhalten aus „Odorosid J ^{c)} “ nach Acetylierung, enthält D-Digitalose und ein 16-Anhydro-gitoxigeninderivat.
Acetyl-odorosid-M ^{b)}	= Erhalten aus „Odorosid J ^{c)} “ durch Acetylierung.

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 hier benützter Ausführungsform bis 200° etwa \pm 2°, darüber etwa \pm 3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 60° und 0,02 Torr getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes

1) Dieses Präparat wurde von Herrn Dr. H. P. Uehlinger chromatographisch gereinigt, dem auch hier für seine Hilfe bestens gedankt sei.

2) Früher^{c)} wurden an zwei Katzen die Werte 2,016 und 1,301 gefunden.

3) Der damals beobachtete Unterschied in der biologischen Wirksamkeit ist nicht signifikant, da reines Odorosid D⁴⁾ merklich stärker wirksam ist als das alte Präparat^{b)}^{c)}, das zudem nur an zwei Tieren geprüft werden konnte.

4) W. Rüttel & T. Reichstein, Helv. 36, 554 (1953).

5) A. Aebi & T. Reichstein, Helv. 34, 1277 (1951); J. P. Rosselet & T. Reichstein, Helv. 36, 787 (1953).

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

7) Exp. Teil dieser Arbeit.

erwähnt, 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P₂O₅ mit Einwaage im Schweinchen. „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform (oder Äther), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum. Al₂O₃ zur Chromatographie wurde wie früher beschrieben¹⁾ von Alkali befreit, aber nur bei 180–190° reaktiviert. Ausführung der *Legal*-²⁾, *Keller-Kiliani*-³⁾ und *Raymond*-Reaktion⁴⁾ nach früheren Angaben.

Isolierung von Odorosid-K-acetat (II).

Versuch a. Als Ausgangsmaterial dienten die Fraktionen 9, 10 und 11 der früher^{b)} (daselbst Seite 451 beschriebenes „Zweites Chromatogramm“) an Mg-Silikat durchgeführten Trennung von 29 g Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt aus Methanolperkolat B⁵⁾.

Fraktion 9 (7,00 g, eluiert mit Chloroform-Methanol (9:1)) wurden mit 40 cm³ abs. Pyridin und 30 cm³ Acetanhydrid 3 Tage bei 22° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 9,60 g neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther (Impfen) 1,39 g rohes Odorosid-K-acetat (II) in Nadeldrusen, Smp. ca. 140–175°.

Fraktion 10 (2,61 g, eluiert mit Chloroform-Methanol (4:1)) gab analog 3,73 g neutrales Rohprodukt. Dieses lieferte aus Aceton-Äther 0,572 g krist. Acetat II, Smp. 171–177°.

Fraktion 11 (1,02 g, eluiert mit Chloroform-Methanol (1:1)) gab analog ca. 1,45 g neutrales Rohprodukt und daraus 0,300 g rohe Kristalle, Smp. 126–158°.

Aus den Fraktionen 6–8 und 12–13 konnten auch nach Acetylierung keine Kristalle isoliert werden.

Versuch b. Isolierung von freiem Odorosid K (I) und weiteren Mengen Acetat (II). Eine zweite Probe (25 g) desselben Extraktes war an 500 g Silikatgemisch (Magnesiumsilikat und Kieselgur) chromatographiert worden^{b)}. Zum Eluieren der einzelnen Fraktionen diente je 1 l Lösungsmittel.

Fraktion 1 (0,04 g, eluiert mit Chloroform-Methanol (95:5)) wurde verworfen.

Die Fraktionen 2 und 3 (total 9,58 g, eluiert mit demselben Gemisch) dienten zur Gewinnung von „Odorosid-E-acetat“^{b)}.

Die Fraktionen 4–14 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Gemischen von 5–50% Methanolgehalt) wurden einzeln in Methanol gelöst, mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit Odorosid K⁶⁾ angeimpft. Einzig Fraktion 8 (1,79 g, eluiert mit 10% Methanol in Chloroform) gab Kristalle. Nach mehrtägigem Stehen wurden 45 mg rohes Odorosid K (I) in zu Drusen vereinigten Blättchen, Smp. 195/243–267°, erhalten. Die Mutterlauge (1,74 g) wurde acetyliert. Das Rohprodukt (2,09 g) gab aus Aceton-Äther 0,405 g krist. Odorosid-K-acetat, Smp. 166–172°.

Fraktion 9 (0,16 g, eluiert mit 20% Methanol in Chloroform) gab 0,19 g rohes Acetat und daraus 65 mg Krist. II, Smp. 155–165°.

Fraktion 10 (2,04 g, eluiert mit 20% Methanol in Chloroform) gab analog noch 0,685 g krist. Acetat II, Smp. 164–172°.

Aus den Fraktionen 4–7 (total 7,63 g, eluiert mit 5–10% Methanol in Chloroform) und aus den Fraktionen 11–14 (total 3,35 g, eluiert mit 20–50% Methanol in Chloroform) konnten auch nach Acetylierung keine Kristalle erhalten werden.

Versuch c. Eine dritte Probe (33 g) desselben Extraktes wurde an 1 kg Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion diente je 1 l Lösungsmittel. — Die mit

¹⁾ *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944).*

²⁾ *K. Reyle & T. Reichstein, Helv. 35, 105 (1952).*

³⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 888 (1948).*

⁴⁾ *O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).*

⁵⁾ Zur Gewinnung und Bezeichnung dieses Extraktes vgl. *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 35, 687 (1952).*

⁶⁾ Aus Verseifung des Acetats II erhalten, siehe unten.

Methanol unter Zusatz von 1% Eisessig eluierten Anteile (total 11,17 g) wurden mit 80 cm³ abs. Pyridin und 55 cm³ Acetanhydrid wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (14,30 g) gab aus Aceton-Äther (Impfen) 1,85 g rohes Acetat (II) in Nadeldrusen, Smp. 173–178°.

Insgesamt wurden aus 87 g Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt (aus Methanol-perkolat B) 5,27 g rohe Kristalle von Odorosid-K-acetat (II) erhalten.

Isolierung von Odorobiosid K (III) und Odorobiosid-K-tetracetat (IV)
aus der Rinde von *Nerium odorum Sol.*

Kürzlich wurde die Isolierung von reinem Odorosid D beschrieben¹⁾. Dafür wurden 1,31 g Material aus der früheren Isolierung^{c)} verwendet, das bereits an Odorosid D stark angereichert war. Diese 1,31 g wurden an 40 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei früher¹⁾ nur die Isolierung von Odorosid D beschrieben wurde. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 150 cm³ Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–7 (total 114 mg, eluiert mit Chloroform und 2–5% Methanol in Chloroform) blieben amorph.

Fraktion 8 (172 mg, eluiert mit 5% Methanol in Chloroform) gab aus Methanol 112 mg Odorosid D in Nadeln, Smp. 212–250°.

Fraktion 9 (331 mg, eluiert mit demselben Gemisch) gab aus Methanol zunächst 253 mg Odorosid D in Nadeln, Smp. 196–213°. Die Mutterlauge lieferte nach längerem Stehen in Wasser 36 mg Odorobiosid K (III) in Blättchen vom Doppel-Smp. 176–183°/227–263° (Zers.).

Die Fraktionen 10 und 11 (total 452 mg, eluiert mit demselben Gemisch) gaben aus Methanol noch 318 mg rohes Odorosid D in Nadeln, Smp. ca. 234–250°.

Die restlichen Fraktionen gaben aus Methanol-Wasser nur spurenweise Kristalle von zweifelhafter Einheitlichkeit. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Die Mutterlauge der Fraktionen 8–11 (total 230 mg) wurden mit 3 cm³ abs. Pyridin und 2,5 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 21° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 210 mg rohes Acetatgemisch. Aus Aceton-Äther und Methanol-Äther wurden daraus als schwerst löslicher Anteil 60 mg rohes Odorobiosid-K-tetracetat in feinen Nadeln vom Smp. 245–260° erhalten. Die Mutterlauge gab aus Aceton-Äther und Methanol-Äther noch 50 mg Odorosid-D-tetracetat (scharfkantige Körner), Smp. 219–230°, Mischprobe ebenso.

Beschreibung der isolierten Stoffe und Abbau von Odorosid K (I),
direkt aus der Rinde isoliert.

Odorosid K (I), direkt aus Rinde isoliert. Das Rohprodukt wurde aus Methanol-Äther und Methanol-Wasser umkristallisiert. Farblose Blättchen, Smp. nach Trocknen über CaCl₂ 216–233°. Aus Methanol-Äther Doppel-Smp. 195°/243–267° (Zers.); $[\alpha]_D^{22} = -38,7^\circ \pm 2,5^\circ$ ($c = 0,814$ in Methanol).

8,24 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = -0,315^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse gab 6,97% Gewichtsverlust. Aschefrei.

4,404 mg Subst. gaben 9,649 mg CO₂ und 3,129 mg H₂O (*A. P.*)

C₄₂H₆₆O₁₇ (842,95) Ber. C 59,84 H 7,89% Gef. C 59,79 H 7,95%

UV.-Absorptionsspektrum vgl. theoret. Teil. Die Mischprobe mit dem durch Verseifung des Acetats (II) gewonnenen Präparat vom Smp. 215–230° (nach Trocknen über CaCl₂) schmolz ohne Depression. Die Farbreaktionen beider Präparate mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Acetat II aus obigem Präparat. 17 mg Odorosid K (I) (obiges Präparat vom Smp. 216–233°) wurden in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 21° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 23 mg Rohprodukt. Zweimaliges Umkristalli-

¹⁾ *W. Rüttel & T. Reichstein, Helv. 36, 554 (1953).*

sieren aus Aceton-Äther lieferte 15 mg Nadeln, Smp. 179–188°; $[\alpha]_D^{23} = -33,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,19$ in Chloroform).

4,193 mg Subst. gaben 9,083 mg CO₂ und 2,700 mg H₂O (OAB)

C₅₆H₈₀O₂₄ (1137,20) Ber. C 59,14 H 7,09% Gef. C 59,12 H 7,20%

Die Mischprobe mit direkt isoliertem Odorosid-K-heptacetat (II) gab keine Depression.

Odorobiosid K (III) direkt aus der Rinde isoliert. Aus Methanol-Äther Nadeln mit Doppelsmp. 170–175°/222–263°, aus Methanol-Wasser Blättchen, die meist nur noch den höhern Smp. 208°/222–260° zeigen; $[\alpha]_D^{22} = -36,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,98$ in Dioxan).

9,89 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = -0,353^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Trocknung zur Analyse gab 2,65; 3,64% Gewichtsverlust. Aschefrei.

4,403 mg Subst. gaben 10,220 mg CO₂ und 3,278 mg H₂O (A. P.)

4,418 mg Subst. verbr. 2,143 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₃₆H₅₆O₁₂ Ber. C 63,51 H 8,29 –OCH₃ 4,56%

(680,81) Gef. „ 63,34 „ 8,33 „ 5,02%

Die Mischprobe mit dem durch Enzymabbau von Odorosid K (I) gewonnenen Odorobiosid K (III) vom Smp. 173–176°/220–255° gab keine Depression. Die Farbreaktionen beider Präparate mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Acetat (IV) aus obigem Präparat. 26 mg Odorobiosid K (III) (obiges Präparat vom Smp. 166–170°/222–249°) wurden wie üblich acetyliert. Die 28 mg Rohacetat gaben aus Aceton-Äther 19 mg feine Nadelchen, die zur Analyse nochmals aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert wurden. Smp. 260–264°; $[\alpha]_D^{24} = -27,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,12$ in Chloroform).

11,39 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = -0,305^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 3 Std. getrocknet.

4,404 mg Subst. gaben 10,027 mg CO₂ und 3,007 mg H₂O (OAB)

C₄₄H₆₄O₁₆ (848,95) Ber. C 62,25 H 7,60% Gef. C 62,13 H 7,64%

Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄: lila (0–5'), lila-grau (10'), grau (30–60'). Das Präparat war identisch mit dem Acetat IV von Odorosid K (III) aus Enzymabbau.

Odorobiosid-K-tetracetat (IV) (direkt isoliert). Aus Methanol-Äther, dann zweimal aus Aceton-Äther feine Nadelchen, Smp. 260–267°; $[\alpha]_D^{17} = -26,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,298$ in Chloroform).

13,15 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,350^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Bei Mischprobe mit obigem Präparat (IV) (aus direkt isoliertem Odorobiosid K) keine Depression. Die Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ war gleich.

Odorosid K (I) aus II durch Verseifung mit KHCO₃, 2,66 g reines Odorosid-K-heptacetat (II) vom Smp. 185–191° wurden in 300 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 2,7 g reinstem KHCO₃ in 70 cm³ Wasser und 250 cm³ Methanol versetzt und 7 Tage bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum bei 30° Badtemperatur auf ca. 30 cm³ eingengt und sechsmal mit je 100 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten einen weitem Scheidetrichter, wo sie mit 15 cm³ Wasser gewaschen wurden. Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen gab 1,98 g farblosen Schaum. Aus Methanol-Wasser 1,79 g farblose Blättchen, Smp. 222–258°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther, dann wieder aus Methanol-Wasser gab Blättchen, Smp. 242–265°; $[\alpha]_D^{25} = -37,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,10$ in Methanol).

11,16 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = -0,413^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Trocknung zur Analyse gab 3,84; 4,52% Gewichtsverlust.

4,008 mg Subst. gaben 8,755 mg CO₂ und 2,855 mg H₂O (OAB)

5,900 mg Subst. verbr. 2,285 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

5,669 mg Subst. verbr. 0,10 cm³ 0,01-n. NaOH (Acetylbest.) (M. S.)

C₄₂H₆₆O₁₇ Ber. C 59,84 H 7,89 –OCH₃ 3,68 –COCH₃ 0%

(842,95) Gef. „ 59,61 „ 7,97 „ 4,01 „ 0%

Legal-Reaktion: positiv (schwach orange), *Keller-Kiliani-Reaktion*: negativ (farblos), *Raymond-Reaktion*: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : rötlich-braun (0–5'), bräunlich-grau (10–60'), violett + graublau (120'). Das Glykosid schmeckte stark bitter. Biologische Prüfung vgl. theoret. Teil. Die Kristalle waren leicht löslich in Alkohol und Methanol, etwas weniger leicht in Wasser und Chloroform und schwer löslich in Aceton und Äther.

Enzymatische Spaltung von Odorosid K (I). a) *Mit Strophanthobiase* 887 mg Odorosid K (I) vom Smp. ca. 195°/220–255° wurden in wenig Methanol gelöst, mit 250 cm³ Wasser versetzt und das Methanol im Vakuum vollständig entfernt. Hierauf wurde eine Aufschlammung von 700 mg Strophanthobiasepräparat¹⁾ aus *Strophanthus kombé* in 30 cm³ Wasser und 3 cm³ Toluol zugegeben und unter öfterem Umschwenken bei 35° verschlossen stehengelassen, worauf sich nach etwa 2 Tagen Kristalle (Blättchen) abzuschneiden begannen. Nach weitem 3 Tagen bei 35° wurde die Suspension im Vakuum auf ca. 50 cm³ eingengt, 250 cm³ Alkohol zugegeben und nach etwa 12 Std. durch eine Schicht gewaschenes Kieselgur genutscht. Das klare Filtrat wurde im Vakuum vollständig vom Alkohol befreit, wobei sich reichlich Kristalle abschieden. Jetzt wurde die wässrige Suspension sechsmal mit je 150 cm³ Äther, sechsmal mit je 100 cm³ Chloroform-Äther-(1:3)-Gemisch, siebenmal mit je 100 cm³ Chloroform und schliesslich fünfmal mit je 100 cm³ Chloroform-Alkohol-(9:1)-Gemisch energisch ausgeschüttelt. Alle Auszüge wurden der Reihe nach einmal mit 10 cm³ Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Dabei resultierten: 40 mg Ätherextrakt; 16 mg Chloroform-Äther-(3:1)-Extrakt; 542 mg Chloroformextrakt; 40 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt.

Aus den beiden erstgenannten Auszügen konnten keine Kristalle erhalten werden.

Der Chloroform-Auszug (542 mg farbloser Schaum) gab aus Methanol-Äther insgesamt 494 mg krist. Odorobiosid K (III) in Blättchen vom Doppelsmp. 168–173°/235–265°.

Der Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt (40 mg) lieferte aus Methanol-Äther 21 mg Ausgangsmaterial (I) in kugeligen Drusen vom Smp. ca. 194°/210–240°.

b) *Mit dem Enzym aus den Samen von Adenium multiflorum Kl.* 200 mg Odorosid K (I) vom Smp. 226–262° mit 300 mg Enzympräparat²⁾ aus den Samen von *Adenium multiflorum* in 500 cm³ Wasser und 3 cm³ Toluol 6 Tage bei 35° stehengelassen. Die Aufarbeitung geschah wie oben angegeben. Ausgeschüttelt wurde fünfmal mit je 100 cm³ Chloroform-Äther-(1:3)-Gemisch, fünfmal mit je 50 cm³ Chloroform und fünfmal mit je 50 cm³ Chloroform-Alkohol-(4:1)-Gemisch. Trocknen der Auszüge mit Na_2SO_4 und Eindampfen ergab: 46 mg Chloroform-Äther-(1:3)-Auszug; 20 mg Chloroformauszug; 82 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Auszug.

Der Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt gab aus Methanol-Wasser 62 mg Ausgangsmaterial (Odorosid K) in Blättchen vom Smp. 207–222°/240–255°.

Der Chloroform-Extrakt (20 mg) gab aus Methanol-Äther 16 mg Odorobiosid K (III) in Nadeln, Smp. 165–171°/260–270°.

Der Chloroform-Äther-Auszug (46 mg) wurde an 1,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Eluiert wurde mit je 5 cm³ Lösungsmittel. Die mit 20- bis 40-proz. Chloroform in Benzol eluierten Fraktionen (total 40 mg) gaben aus Aceton-Äther 33 mg Odorosid B (V) in Nadeln, Smp. ca. 155°/196–198°.

Odorobiosid K (III) aus enzymatischer Spaltung von I mit Strophanthobiase. Die Kristalle wurden aus Methanol-Wasser und Methanol-Äther umkristallisiert. Nadeln vom Doppelsmp. 173–176°/220–255°; $[\alpha]_D^{23} = -38,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,90$ in Dioxan); $[\alpha]_D^{23} = -31,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,990$ in Chloroform-Methanol (9:1)).

9,13 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,344^\circ \pm 0,02^\circ$

9,97 mg Subst. zu 1,008 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,313^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Bereitet nach J. Schmutz, Pharm. acta Helv. **22**, 373 (1947).

²⁾ Bereitet nach A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **33**, 1993 (1950).

Trocknung zur Analyse gab 2,71% Gewichtsverlust. Aschefrei.

4,591 mg Subst. gaben 10,653 mg CO₂ und 3,430 mg H₂O (A. P.)

C₃₆H₅₆O₁₂ (680,81) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,32 H 8,36%

Legal-Reaktion: positiv (orange); *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos); *Raymond*-Reaktion: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: rötlich-braun (0'), schwach weinrot (5'), bräunlich (10–30'), schwach graubraun (60'). Das Glykosid schmeckte sehr stark bitter. Biologische Prüfung siehe theoret. Teil. Die Kristalle waren in Alkohol, Methanol und Chloroform leicht, in Wasser und Äther schwer löslich.

Acetat IV aus obigem Präparat. 20 mg Odorosid K (III) vom Smp. 173–176°/220–255° wurden wie üblich acetyliert. Das Rohprodukt (24 mg) gab aus Methanol 18 mg feine Nadeln. Zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton-Äther gab Nadeln, Smp. 259–266°; $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -25,4 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,02$ in Chloroform).

10,33 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{26} = -0,256 \pm 0,02^{\circ}$

4,385 mg Subst. gaben 10,002 mg CO₂ und 3,080 mg H₂O (OAB)

C₄₄H₆₄O₁₆ (848,95) Ber. C 62,24 H 7,60% Gef. C 62,25 H 7,86%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ wie beim weiter oben beschriebenen Präparat. Die Kristalle sind in Chloroform leicht, in Methanol, Aceton und Äther etwas schwerer löslich.

Odorosid B (V) aus enzymatischer Spaltung von Odorosid K (I) mit *Adenium-multiflorum*-Enzym. Das Rohprodukt wurde aus Aceton-Äther, Methanol-Äther und wieder Aceton-Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln mit unscharfem Doppelsmp. 172°/196–202° (Sintern ab 135°); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -19,2 \pm 2,5^{\circ}$ ($c = 0,88$ in Chloroform).

8,84 mg Subst. zu 1,008 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{23} = -0,169 \pm 0,02^{\circ}$

Legal-Reaktion: positiv (hellrot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blaugrau); *Raymond*-Reaktion: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: dunkelbraun (0'), braunoliv (5–10'), graubraun (30–60'). Die Mischprobe mit authentischem Odorosid B^e) vom Smp. 172°/196–199° (Sintern von ca. 130° an) schmolz gleich.

Acetat (VI) aus obigem Präparat. Die Kristalle und die beim Umkristallisieren von obigem Odorosid B (V) erhaltenen Mutterlaugen wurden wieder vereinigt (total 36 mg) und zusammen wie üblich acetyliert. Das Rohprodukt (35 mg) gab aus Aceton-Äther 30 mg zu Rosetten vereinigte Blättchen. Aus Aceton-Äther und Äther-Petroläther Stäbchen, Smp. 189–196° (tiefschmelzende Form); $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -10,2 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,31$ in Chloroform).

13,26 mg Subst. zu 1,008 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{23} = -0,134 \pm 0,02^{\circ}$

4,264 mg Subst. gaben 10,700 mg CO₂ und 3,290 mg H₂O (OAB)

C₃₂H₄₈O₈ (560,70) Ber. C 68,54 H 8,63% Gef. C 68,48 H 8,63%

Die Mischprobe mit authentischem Odorosid-B-acetat (VI) vom Doppelsmp. 191–196°/210–214° schmolz bei 190–196°/210–214°, gab also keine Depression.

Saure Hydrolyse von Odorosid K (I). 530 mg Odorosid K (I) vom Smp. 215–230° wurden in 25 cm³ Methanol gelöst, mit 25 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten schieden sich feine Nadeln ab. Sie wurden abgenutscht, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und über CaCl₂ im Vakuum getrocknet (211 mg rohes Odorigen B (VII)).

Das Filtrat wurde im Vakuum vom Methanol befreit und die wässrige Phase fünfmal mit je 50 cm³ Chloroform ausgezogen. Die mit wenig Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen noch 14 mg Rückstand (Genin). Ausbeute total 225 mg rohes VII.

Zur Isolierung des Zuckers wurden die saure wässrige Phase und das erste Waschwasser vereinigt, im Vakuum von Chloroformresten befreit und zur Hydrolyse von Methylglykosiden 1 Std. auf 60° erwärmt. Hierauf wurde mit BaCO₃ (frisch aus Ba(OH)₂, 8 H₂O mit CO₂ gefällt) neutralisiert und durch ein mit BaCO₃ gedichtetes Filter genutscht.

Das trübe Filtrat wurde mit ca. 5 mg BaCO₃ versetzt, im Vakuum auf ca. 5 cm³ eingengt und durch ein mit wenig gewaschener Tierkohle behandeltes Hartfilter genutscht. Das klare Filtrat gab beim Eindampfen 252 mg Odorotriose (IX) als farblosen Schaum, der bisher nicht kristallisierte; $[\alpha]_D^{23} = -1,4^0 \pm 1,5^0$ (c = 1,50 in Wasser).

15,15 mg Subst. zu 1,008 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,021^0 \pm 0,02^0$

Die amorphe Triose IX diente zur Acetolyse (siehe unten).

Odorigenin B (= Uzarigenin) (VII) aus obiger Hydrolyse. Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Äthanol gab 99 mg reines Odorigenin B (VII) in Prismen von unscharfem Smp. 222–246° (Reste bis 260°, Sintern von ca. 214° an); $[\alpha]_D^{23} = +14,2^0 \pm 2^0$ (c = 0,823 in Äthanol).

8,34 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = +0,117^0 \pm 0,02^0$

4,400 mg Subst. gaben 11,850 mg CO₂ und 3,590 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₄O₄ (374,50) Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,50 H 9,13%

Authentisches Odorigenin B^d) und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen beider Präparate mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Acetat VIII aus obigem Präparat. 107 mg Odorigenin B (VII) vom Smp. ca. 218–230° wurden wie üblich acetyliert. Das Rohprodukt (112 mg) gab aus Aceton-Äther 86 mg Kristalle. Wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton-Äther gab sechsseitige Platten, Smp. 256–264° (mit teilweiser Umwandlung in Nadeln von 220° an); $[\alpha]_D^{23} = +6,3^0 \pm 3^0$ (c = 0,736 in Chloroform).

7,46 mg Subst. zu 1,013 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = +0,046^0 \pm 0,02^0$

Trocknung zur Analyse 3 Std.

4,060 mg Subst. gaben 10,700 mg CO₂ und 3,165 mg H₂O (OAB)

C₂₅H₃₆O₅ (416,54) Ber. C 72,08 H 8,71% Gef. C 71,92 H 8,72%

Authentisches Odorigenin-B-acetat^d) sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

α -Gentiobiose-octacetat (X) aus Odorotriose (IX). 238 mg amorphe Odorotriose (IX) wurden in 5 cm³ Acetanhydrid gelöst, mit 120 mg frisch geschmolzenem ZnCl₂ versetzt und 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Dann wurde die dunkelbraune Lösung auf Eis gegossen und 16 Std. bei 0° belassen. Unter Kühlung wurde jetzt mit fester Soda eben neutralisiert und dreimal mit je 60 cm³ Chloroform-Äther-(1:3)-Gemisch ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit wenig Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der braune Rückstand (300 mg) wurde in wenig Methanol gelöst, mit Äther bis zur eben beginnenden Trübung versetzt und gab nach Impfen 66 mg rohe α -Octacetyl-Gentiobiose (X) in Nadeln, Smp. ca. 160–186°. Nach Filtration durch eine Spur Al₂O₃ wurde aus Aceton-Äther, Methanol und Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp. 188–191°; $[\alpha]_D^{22} = +55,6^0 \pm 2^0$ (c = 1,20 in Chloroform).

12,11 mg Subst. zu 1,008 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = +0,669^0 \pm 0,02^0$

3,864 mg Subst. gaben 6,986 mg CO₂ und 1,944 mg H₂O (OAB)

C₂₆H₃₆O₁₉ (678,58) Ber. C 49,56 H 5,64% Gef. C 49,34 H 5,63%

Authentisches α -Gentiobiose-octacetat (bereitet nach^e) sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Die Mikroanalysen 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*, Graz (*M. S.*).

Zusammenfassung.

Die Isolierung grösserer Mengen von Odorosid-K-heptacetat aus der Rinde von *Nerium odorum Sol.* wird beschrieben. Milde Verseifung lieferte daraus das freie Odorosid K in Kristallen. – Abbau

dieses Triglykosids mit Strophanthobiase gab krist. Odorobiosid K, während mit dem Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* das bekannte Odorosid B erhalten werden konnte. Milde saure Hydrolyse von Odorosid K lieferte das bekannte Odorigenin B (= Uzarigenin) sowie eine Triose. Letztere gab bei der Acetolyse krist. α -Octacetyl-gentiobiose. Daraus ergibt sich für Odorosid K die Konstitution eines 4-D-Gentiobiosido-uzarigenin-D-diginosids. Aus den spez. Drehungen folgt, dass sämtliche Zuckerreste β -glykosidisch verknüpft sind. In kleiner Menge konnten auch freies Odorosid K sowie Odorobiosid K aus der Rinde erhalten werden.

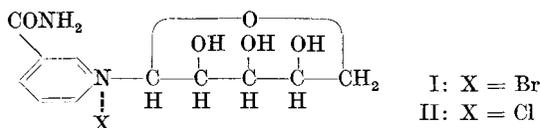
Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

161. Darstellung eines Iso-[3-carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromids] und verwandter Verbindungen

von M. Viscontini, M. Marti und P. Karrer.

(17. V. 54.)

Vor kurzem haben wir ein kristallisiertes 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid (I) beschrieben, welches aus Nicotinsäureamid und der Tetracetylribose vom Smp. 110° dargestellt worden ist¹⁾; der Zucker ist in ihm in pyranosider Struktur vorhanden, die Konfiguration wahrscheinlich β -glucosidisch.



Ausser der Tetracetylribose vom Smp. 110° existiert noch eine solche vom Smp. 85°²⁾. Die Ursache dieser Isomerie war bisher nicht ganz sicher (α - β -Formen oder Ringisomere). Wir haben versucht, auch aus der Tetracetylribose vom Smp. 85° ein 3-Carbonsäureamid-N¹-D-ribosido-pyridiniumbromid zu gewinnen. Dies ist nach Überwindung beträchtlicher Schwierigkeiten insofern gelungen, als eine Verbindung mit der richtigen, Formel II entsprechenden Zusammensetzung gewonnen werden konnte, die sich auch papierchromatographisch einheitlich verhielt. Sie liess sich aber bisher nicht zur Kristallisation bringen.

¹⁾ M. Viscontini, R. Hochreuter & P. Karrer, *Helv.* **36**, 1777 (1953); *Biochem. et Biophysica Acta* **12**, 51 (1953).

²⁾ G. A. Howard, B. Lythgoe & A. R. Todd, *Soc.* **1947**, 1052; H. Zinner, *B.* **83**, 153 (1950).