

bandes caractéristiques du pipéronal et de l'ozonide, l'ozonation du *trans*-isosafrôle donne davantage de pipéronal et moins d'ozonide, que celle du *cis*.

L'aldéhyde acétique, extrait des gaz d'ozonation, a été dosé chimiquement et spectrographiquement; il s'en est formé moins que de pipéronal. De plus, l'ozonation du *trans*-isosafrôle donne davantage d'aldéhyde acétique que celle du *cis*. Ainsi, le *trans*- et le *cis*-isosafrôle se comportent assez différemment l'un de l'autre dans l'ozonation.

L'ozonation poussée du *trans*- et du *cis*-isosafrôle donne à côté de la bande carbonyle du pipéronal, une bande carbonyle qui doit répondre à un acide perpiperonylique (analogie avec d'autres constatations semblables).

Dans plusieurs cas, les spectres ont été obtenus à l'aide d'un procédé de compensation permettant de mettre en évidence, d'une façon particulièrement nette, les changements apportés par l'ozonation.

Nous remercions le Professeur B. SUsz, Directeur du Laboratoire de Chimie physique, pour toutes les facilités qu'il nous a accordées dans ces recherches.

Nous sommes reconnaissants à M. CH. HERSCHMANN, ancien Chef de Travaux de Chimie physique, du précieux concours qu'il nous a prêté en de nombreuses occasions.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

---

### 153. Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* HARVEY

11. Mitteilung<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 190. Mitteilung<sup>2)</sup>

von A. KATZ<sup>3) 4)</sup>

(13. VI. 58)

Da die Bearbeitung der Inhaltsstoffe von *Bowiea volubilis* besonderer Umstände wegen für kurze Zeit unterbrochen werden muss, seien im folgenden zwei Teilresultate kurz mitgeteilt.

Als Modellversuch sollte Bosovid A (IV) bzw. dessen schon früher dargestelltes Abbauprodukt V<sup>5)</sup> in 3 $\beta$ -Acetoxy-alloätiensäure-methylester (IX) übergeführt werden. Zu diesem Zweck wurde V mit tert. Butylchromat<sup>6)</sup> zum Aldehyd VI dehydriert. Dieser konnte nun entweder durch Reduktion nach

<sup>1)</sup> 10. Mitt., A. KATZ, Helv. **40**, 831 (1957).

<sup>2)</sup> 189. Mitt., F. THUDIUM, K. MOHR, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. **41**, 604 (1958).

<sup>3)</sup> Herr W. ZÜRCHER war bei der Ausführung der Experimente in gewissenhafter und geschickter Weise behilflich.

<sup>4)</sup> Jetzige Adresse des Verfassers: Riedbergstrasse 21, Basel.

<sup>5)</sup> A. KATZ, Helv. **36**, 1417 (1953).

<sup>6)</sup> R. V. OPPENAUER & H. OBERAUCH, Anales Assoc. quim. argentina **37**, 246 (1949); Chem. Abstr. **44**, 3871 (1950). – Dehydrierung analoger 19-Hydroxy-verbindungen: A. KATZ, Helv. **40**, 487 (1957).

WOLFF-KISHNER<sup>7)</sup> oder durch Reduktion mit RANEY-Nickel nach Überführung in das cyclische Thioacetal des Types VII in die 19-Desoxoverbindung VIII übergeführt werden<sup>8)</sup>. Wir bevorzugten die letztgenannte, uns milder erscheinende Methode, mit der P. SPEISER 3-O-Acetyl-strophanthidin (I) in 3-O-Acetyl-periplogenin (III)<sup>9)</sup> und R. TSCHESCHE *et al.* Adonitoxigenin in Gitoxigenin<sup>10)</sup> übergeführt haben. In Vorversuchen mit Strophanthidin (I) und Äthandithiol gelang bei Einhaltung der Vorschrift von SPEISER<sup>9)</sup> die Überführung von I in III nur schlecht. Im Reaktionsprodukt konnten papierchromatographisch nur geringe Mengen III nachgewiesen werden, während in reichlicher Menge eine weniger polare Substanz entstand, bei der es sich möglicherweise um ein Anhydro-Derivat handelt. Weit bessere Resultate liessen sich bei Verwendung von Propandithiol an Stelle von Äthandithiol und bei Ausführung der Kondensation in absolut-methanolischer Lösung erhalten<sup>11)</sup>. Das so erhaltene amorphe Thioacetal II wurde zur entschwefelnden Reduktion mit RANEY-Nickel 3 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Unter Berücksichtigung dessen, dass ca. 25% des Ausgangsmaterials I wieder unversehrt zurückerhalten wurde, betrug die Ausbeute an 3-O-Acetyl-periplogenin (III) 43%.

Es sei vorerst dahingestellt, weshalb bei Bildung des Thioacetals in methanolischer Lösung die Ausbeuten an III besser sind. Möglicherweise sind es kleine, technische Zufälligkeiten, welche die Reproduktion der Vorschrift von P. SPEISER<sup>9)</sup> erschweren.

Die Formulierung unserer Zwischenprodukte II und VII basiert allein auf der Tatsache, dass Behandlung mit RANEY-Nickel tatsächlich zu den 19-Desoxo-Verbindungen III und VIII führte.

Im Gegensatz zum Thioacetal II kristallisierte das analoge Bovosid-A-Abbauprodukt VII mit Leichtigkeit. Behandlung mit RANEY-Nickel führte zur 19-Desoxo-Verbindung VIII vom Smp. 170–175° und  $[\alpha]_D = -52,7^\circ$ . Der durch energische saure Hydrolyse von VIII erhaltene 3 $\beta$ -Hydroxy-alloätiansäure-methylester (IX) konnte auch durch chromatographische Reinigung nicht schmelzpunktsrein erhalten werden. Das beste Präparat wog 1,2 mg und schmolz bei 160–176°, nach Sintern bei 130°. Die optische Drehung betrug  $[\alpha]_D = +55^\circ \pm 20^\circ$ , und war in Anbetracht der ähnlichen Smp. von VIII und IX trotz der grossen Fehlerbreite ein wertvoller Hinweis darauf, dass die Thevetose abgespalten worden war. Für authentisches IX fanden wir den Smp. 165–176° (kein Sintern) und  $[\alpha]_D = +49^\circ$ . Das 3-O-Acetylderivat X liess sich

<sup>7)</sup> In ähnlichen Fällen ausgeführt von z. B. W. A. JACOBS, R. C. ELDERFIELD, TH. B. GRAVE & E. W. WIGNALL, *J. biol. Chemistry* **91**, 617 (1931); PL. A. PLATTNER, A. SEGRE & O. ERNST, *Helv.* **30**, 1432 (1947); H. SCHRÖTER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 720 (1958).

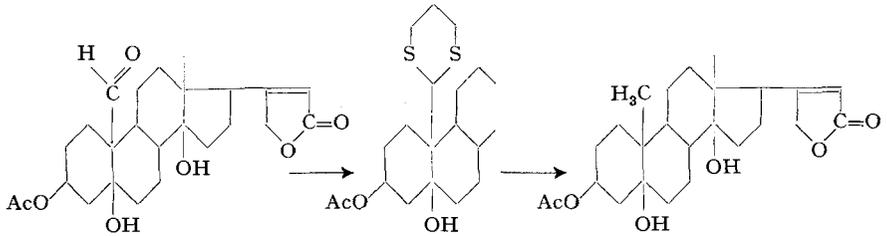
<sup>8)</sup> R. MOZINGO, D. E. WOLF, S. A. HARRIS & K. FOLKERS, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1013 (1943); H. HAUPTMANN, *ibid.* **69**, 562 (1947).

<sup>9)</sup> P. SPEISER, *Helv.* **32**, 1368 (1949).

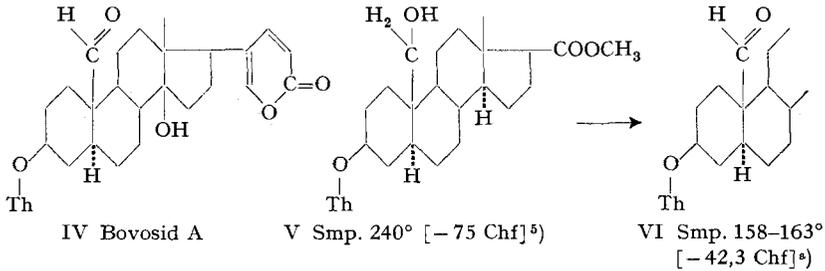
<sup>10)</sup> R. TSCHESCHE & R. PETERSEN, *Chem. Ber.* **86**, 574 (1953).

<sup>11)</sup> Wir versuchten auch die Kondensation in abs. Chloroform durchzuführen, erhielten danach aber 3-O-Acetyl-periplogenin (III) nur in einer Ausbeute von 10%, wie sie auch kürzlich von H. SCHRÖTER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 720 (1958), erhalten worden ist.

ohne Schwierigkeit rein darstellen und konnte mit authentischem 3 $\beta$ -Acetoxy- $\alpha$ -lithiansäure-methylester<sup>12)</sup> identifiziert werden.



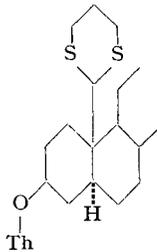
I 3-O-Acetyl-strophanthidin    II Amorph, nicht isoliert    III 3-O-Acetyl-periplogenin



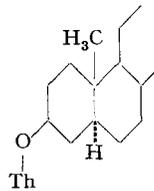
IV Bovosid A

V Smp. 240° [-75 Chf]<sup>5)</sup>

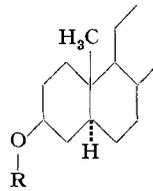
VI Smp. 158–163° [-42,3 Chf]<sup>5)</sup>



VII Smp. 217–225° [-19,5° Chf]<sup>5)</sup>

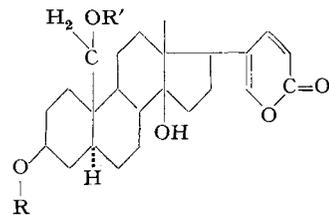


VIII Smp. 170–175° [-52,7° Chf]<sup>5)</sup>



IX R = H Smp. 165–176° [+49° Chf]<sup>5)</sup>

X R = Acetylrest  
Smp. 147–151°<sup>12)</sup><sup>5)</sup>  
[+42° An]



XI R =  $\alpha$ -L-Thevetosylrest,  
R' = H Bovosidol A

XII R =  $\alpha$ -L-Thevetosylrest,  
R' = Acetylrest Smp. 281–289°  
[-74,3° Chf; -72,5° Me]<sup>5)</sup>

XIII R = Diacetyl- $\alpha$ -L-Thevetosylrest  
R' = Acetylrest Smp. 150–165°  
[-88,6 Chf]<sup>5)</sup>

Th =  $\alpha$ -L-Thevetosylrest. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spezifischen Drehungen für Na-Licht an.

<sup>5)</sup> Exper. Teil dieser Arbeit.

<sup>12)</sup> D. A. PRINS & C. W. SHOPPEE, J. chem. Soc. 1946, 494.

Des weiteren sei hier mitgeteilt, dass eine zufällige Beobachtung zeigte, dass Bovosidol A (XI) durch Kochen in Eisessig zu ca. 50% in ein einheitliches, kristallisiertes Derivat übergeführt wird, das aus folgenden Gründen als 19-O-mono-acetyl-bovosidol A (XII) zu formulieren ist: Acetylierung von XII mit Acetanhydrid und Pyridin führt zum bekannten Tri-O-acetyl-Bovosidol A<sup>5)</sup>; XII bleibt beim Oxydationsversuch mit tert. Butylchromat<sup>6)</sup> unverändert; Bovosid A (IV) reagiert mit kochendem Eisessig nicht.

Im Bovosidol A (XI) scheinen zufällig günstige Verhältnisse vorzuliegen, welche die leichte Bildung von XII in guter Ausbeute begünstigen. Es gelang uns bisher nicht, mit diesem einfachen Verfahren zu analogen 19-Mono-O-acetyl-Derivaten anderer Glykoside oder Aglykone zu gelangen.

Herr Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, hatte die Freundlichkeit, XI und XII auf ihre Toxizität im HATCHER-Test zu untersuchen<sup>13)</sup>. Die MLD von Bovosidol A (XI) betrug  $0,1157 \pm 0,0040$  mg/kg (10 Katzen) und war etwas kleiner als die MLD von Bovosid A, für welches Herr Dr. CHEN früher  $MLD = 0,1273 \pm 0,0041$  mg/kg (10 Katzen) gefunden hatte. Dagegen zeigt XII nur eine relativ kleine Toxizität von  $MLD = 1,368 \pm 0,0459$  (6 Katzen); die Acetylierung des 19-Hydroxyls brachte also einen ausgeprägten Wirkungsabfall mit sich.

### Experimenteller Teil

Die Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in hier benützter Ausführungsform unter 200° ca.  $\pm 2^\circ$ , über 200° ca.  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehungsbestimmung wurden 30 Min. bei 65–70° und 0,1 Torr getrocknet.

Abkürzungen: Alk = Äthanol, An = Aceton, Ae = Äther, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, tert. Bu = tert. Butanol, Me = Methanol, To = Toluol, W = Wasser, Soda = 2-n. Sodalösung.

*3-O-Acetyl-periplogenin (III) aus 3-O-Acetyl-strophanthidin (I)*: 40 mg I in 1,3 ml abs. Me und 0,15 ml trockenem Propandithiol gelöst, 6 ml trockenes HCl langsam eingeleitet. 24 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss bei ca. 18° stehengelassen. 5 ml Chf zugegeben; einmal mit W, einmal mit Soda, zweimal mit W gewaschen. Waschflüssigkeiten noch zweimal mit Chf geschüttelt. Chf-Lösungen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingedampft und möglichst weitgehend von überschüssigem Propandithiol befreit. 48 mg Rückstand über 1,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert. Be:Chf 4:1 eluierte wenig Propandithiol. Chf und Chf mit 2% Me-Zusatz eluieren 45 mg amorphe Substanz, die mit RANBY-Nickel (aus 400 mg NiAl-Legierung) 3 Std. bei ca. 18° geschüttelt wurde. Filtration über Hyflo, Nachwaschen mit Alk-Dioxan 1:1; Eindampfen im Vakuum: 43 mg Rückstand; an 1,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert: 28 ml Chf eluierte 23 mg Substanz, aus der aus Ae 12 mg 3-O-Acetyl-periplogenin (III) kristallisiert erhalten wurden. Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: orange → blau. Smp. 223–242°. Läuft im Papierchromatogramm wie authentisches III: Rf ca. 0,65; I zeigt unter denselben Bedingungen Rf ca. 0,25. Ausführung der Papierchromatographien: Stationäre Phase: Formamid; mobile Phase: Benzol-Chloroform-Gemisch 4:1; Sichtbarmachen der Flecken mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens<sup>1)</sup>; Farbe der Flecken blaugrau im Tages-, hellgelb im UV.-Licht. 28 ml Chf mit ½% Me-Zusatz eluierten 16 mg Substanz, aus der sich 12 mg Ausgangsmaterial I kristallisieren liessen.

*3β-(α-L-Thevetoxy)-19-oxo-alloätiansäure-methylester (VI)*: 263 mg 3β-(α-L-Thevetoxy)-19-hydroxy-alloätiansäure-methylester (V) in 5,5 ml tert. Bu und 18 ml Chf gelöst. Zuerst

<sup>13)</sup> Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, sei auch hier für die Ausführung der Toxizitätsbestimmungen und für die Mitteilung der Resultate herzlichst gedankt.

1,3 ml, anschliessend nach jeweils 1,5 Std. 1 ml, 1 ml und 2,1 ml tert. Butylchromat-lösung<sup>14)</sup> (1-proz. bezogen auf CrO<sub>3</sub>-Gehalt; Lösung in CCl<sub>4</sub>) zugegeben. Weitere 24 Std. bei ca. 18° unter Feuchtigkeitsausschluss stehengelassen. Nach Zugabe von 15 ml Me 14 Std. stehengelassen, darauf mit 80 ml Chf verdünnt und einmal mit 3 ml 1-n. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit 3 ml Soda, zweimal mit je 3 ml W geschüttelt. Wässrige Flüssigkeiten passierten jeweils 3 weitere Schütteltrichter mit je 50 ml Chf-Alk 9:1. Farblose Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum gab 267 mg Trockenrückstand, der an 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Chf eluierten Fraktionen schmolzen nach Kristallisation aus Ae-P bei ca. 145–165°. Umkristallisation aus Ae gab Kristalle, die nach Waschen mit Ae-Pn bei 158–163° schmolzen.  $[\alpha]_D^{25} = -42,3^\circ \pm 2^\circ$  (c = 0,885 in Chf).

*Thioacetal VII*: 63 mg VI durch mehrmaliges Abdampfen mit Benzol getrocknet, darauf in 2 ml abs. Me gelöst und 0,22 ml Propandithiol zugegeben; in die Lösung innerhalb 20 Min. 20 ml trockenes HCl eingeleitet. Darauf 22 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss bei ca. 18° stehengelassen. Nach Verdünnen mit 10 ml Chf einmal mit W, einmal mit Soda und zweimal mit W gewaschen. Waschflüssigkeiten jeweils noch dreimal mit je 3 ml Chf durchgeschüttelt. Chf-Lösungen gaben nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 86 mg Trockenrückstand, der an 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch gereinigt wurde. Be-Chf 1:3 und reines Chf eluierten eine Substanz, die aus Chf-Ae in Nadeln kristallisierte. Nach Umkristallisation aus Chf-Ae 32 mg Nadeln vom Smp. 217–225° (nach schwachem Sintern bei 185°).  $[\alpha]_D^{25} = -19,5^\circ \pm 2,5^\circ$  (c = 0,776 in Chf).

*β-(α-L-Thevetoxy)-alloötiensäure-methylester (VII)*: 63,5 mg VII (Kristalle und Mutterlaugenprodukt) in 4 ml Alk gelöst und mit frisch vorbereitetem RANEY-Nickel (aus 1 g NiAl-Legierung) 3 Std. bei ca. 18° geschüttelt. Ni abfiltriert und mit Dioxan-Alk-Gemisch gewaschen. Filtrat im Vakuum eingedampft: 46 mg Trockenrückstand, der an 1,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Be-Chf 1:1 eluierte zuerst nicht kristallisierende Substanz, anschliessend Substanz, die aus Pn kristallisiert 16 mg Kristalle vom Smp. 170–175° (nach Sintern bei 140°) gab.  $[\alpha]_D^{25} = -52,7^\circ \pm 4^\circ$  (c = 0,548 in Chf).

*β-Acetoxy-alloötiensäure-methylester (X) aus VIII*: 10 mg VIII in 0,54 ml Eisessig gelöst, 1 ml W und 0,18 ml konz. HCl zugegeben. 2 Std. im Ölbad von 105° am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abkühlen trübe Lösung dreimal mit je 6 ml Chf-Ae 1:2 ausgezogen; Auszüge fünfmal mit W gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, im Vakuum eingedampft. 7 mg Rückstand an 300 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch gereinigt: Pn-Be 1:1 (6 ml) und 1:3 (18 ml) eluierte Substanz, die aus Pn in flachen Nadeln kristallisierte. Smp. nach Umkristallisation aus Ae-Pn 160–176° (nach Sintern bei 130°; bei 170° Umwandlung in breitere Kristallnadeln).  $[\alpha]_D^{25} = +55^\circ \pm 20^\circ$  (c = 0,12 in Chf). Für authentisches IX fanden wir Smp. 165–176° (kein Sintern) und  $[\alpha]_D^{25} = +49^\circ \pm 2^\circ$  (c = 1,02 in Chf). Im Misch-Smp. konnte keine Depression beobachtet werden, doch gibt VIII mit authentischem IX ebenfalls keine Depression.

2,5 mg aus VIII erhaltenes unreines IX in 0,1 ml Acetanhydrid und 0,1 ml Pyridin 16 Std. bei ca. 18° stehengelassen, anschliessend auf 65–70° erhitzt. Dann im Vakuum eingedampft, mit An und Be im Vakuum mehrmals abgedampft. An 100 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt. Pn-Be 8:2 eluierte geringe Mengen schmieriger Substanz; Pn-Be 1:1 (8 ml) eluierte Substanz, die aus eiskaltem Pn in Blättchen kristallisierte. Smp. 149–151° (Sintern bei 144°). Ein authentisches Muster X<sup>18)</sup> schmolz bei 147–151°; Misch-Smp. 145–150°.

*19-O-Acetyl-bovosidol A (XII)*: 100 mg Bovosidol A (XI) in 5 ml Eisessig 1 Std. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Im Vakuum eingedampft und darauf an 3 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. 120 ml Chf und 60 ml Chf mit ½% Me-Zusatz eluierten 65 mg Substanz, die nach Kristallisation aus An-Ae 55 mg Kristallnadeln vom Smp. 281–289° gab.  $[\alpha]_D^{20} = -74,3^\circ \pm 2^\circ$  (c = 1,012 in Chf);  $[\alpha]_D^{22} = -72,5^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,607 in Me). Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos; Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens<sup>1)</sup> im Papierchromatogramm: orange im UV.-Licht. Das Verhältnis der Laufstrecken von

<sup>14)</sup> Darstellung des tert. Butylchromates nach K. HEUSLER & A. WETTSTEIN, Helv. 35, 284 (1952).

XII und XI betrug 1,8:1, von XII und IV 1:1 bei Verwendung von To-Bu 9:1 als mobile Phase; bei Verwendung von To-Bu 8:2 liefen XII und XI wie 1,5:1 und XII und IV wie 1:1 (stationäre Phase: W).

40 ml Chf mit 1% Me-Zusatz eluierten 7,5 mg kristallisierende Substanz, in der sich papierchromatographisch XI und XII nachweisen liessen.

4 ml Chf mit 2% Me-Zusatz eluierten 37 mg Substanz, die sich im Papierchromatogramm als reines Ausgangsmaterial (XI) erwies.

*Tri-O-acetyl-Bovosidol A (XIII) aus XII:* 12 mg XII in 0,1 ml Pyridin und 0,1 ml Acetanhydrid gelöst; 16 Std. bei ca. 18° stehengelassen, 30 Min. auf 70° erhitzt; im Vakuum zur Trockne verdampft; an 0,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt: 12 ml Chf und 14 ml Chf mit 1% Me-Zusatz eluierten Substanz, die aus Ae kristallisiert 7 mg XIII in Nadeln vom Smp. 152–168° gab; authentisches XIII schmilzt bei 150–165°<sup>5</sup>); Misch-Smp. ohne Depression. Die Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war bei beiden Substanzen genau gleich: orange → violett.

*Oxydationsversuch von XII mit tert. Butylchromat:* 30 mg XII gut getrocknet und in 2 ml Chf und 0,7 ml tert. Butanol gelöst; 0,15 ml einer 0,1 mol. tert. Butylchromatlösung zugegeben, dann in Abständen von je 2 Std. dreimal 0,15 ml tert. Butylchromatlösung dazu. Nach 30stündigem Stehen bei 18° Aufarbeitung analog der unter 3β-(α-L-Thevetoxy)-19-oxo-alloätiensäure-methylester gegebenen Beschreibung. 28 mg Rohprodukt, in dem sich papierchromatographisch nur XII nachweisen liess (System: Stationäre Phase: W; mobile Phase: To-Bu 9:1). Nach chromatographischer Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden aus An-Ae 26 mg XII vom Smp. 280–286° kristallisiert.

*Behandlung von Bovosid A mit Eisessig:* Lösung von 23 mg Bovosid A in 1 ml Eisessig 1 Std. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Eisessig im Vakuum abgedampft. Aus An-Ae kristallisierten 18 mg IV vom Smp. 231–256°. Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> genau wie Bovosid A: grün → grüngelb → gelb. Im Papierchromatogramm liess sich in Kristallen und Mutterlaugen nur Bovosid A (IV) nachweisen (System: Mobile Phase; To-Bu 9:1; stationäre Phase: W).

### Zusammenfassung

1. Es werden Bedingungen angegeben, unter denen die Überführung von Strophanthidin in Periplogenin mit einer Ausbeute von über 40% gelingt. Auf demselben Wege wurde der durch Abbau von Bovosid A erhaltene 3β-(α-L-Thevetoxy)-19-oxo-alloätiensäure-methylester in die 19-Desoxo-Verbindung übergeführt. Letztgenannte gab nach saurer Hydrolyse ein Aglykon, das durch Acetylierung in 3β-Acetoxy-alloätiensäure-methylester übergeführt wurde.

2. Bovosidol A wird durch Kochen in Eisessig in das 19-Mono-O-acetyl-Derivat übergeführt. Die Acetylierung an C-19 bringt eine ausgeprägte Verminderung der Toxizität im HATCHER-Test mit sich.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

---