

*Zusammenfassung*

Die Wurzeln von *Pachycarpus lineolatus* (DECNE.) BULLOCK enthielten ein kompliziertes Gemisch von Esterglykosiden, das sich durch milde saure Hydrolyse weitgehend in Zucker und Genin-Glykosid-Gemische spalten liess. Die Zucker bestanden vorwiegend aus D-Cymarose sowie einer neuen Biose, die als Thevetosido-cymarose erkannt werden konnte.

Das zuckerarme Genin-Glykosid-Gemisch lieferte nach Chromatographie (teilweise direkt und teilweise erst nach alkalischer Verseifung, wobei vorwiegend Benzoesäure abgespalten wurde) vier kristallisierte Stoffe, von denen einer als Sarcostin identifiziert werden konnte. Die drei anderen wurden als Lineolon, Utendin und Subst. G bezeichnet. Letztere erwies sich als ein Mono-O-benzoyl-lineolon. Die analytischen Daten wären mit der Annahme verträglich, dass Lineolon und Utendin nahe mit Sarcostin verwandt sind.

Es werden die Gründe mitgeteilt, die dafür sprechen, dass auch verschiedene andere Asclepiadaceen Stoffe von gleichem oder ähnlichem Typus produzieren.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

---

**107. Teilsynthese von Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  und Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ , sowie Nachweis dieser zwei Glykoside in den Zwiebeln von *Urginea depressa* BAKER<sup>1)</sup>**

Glykoside und Aglykone, 202. Mitteilung<sup>2)</sup>

von **R. Rees, O. Schindler** und **T. Reichstein**

(14. III. 59)

Aus dem Glykosidgemisch der Zwiebeln von *Urginea depressa* BAKER (Liliaceae) erhielt BERNASCONI<sup>3)</sup> nach Einwirkung von Strophanthobiase unter anderem krist. Hellebrigenin (II) und krist. Hellebrigenol<sup>4)</sup> (Genin von VI) (im Verhältnis von ungefähr 5:1). Es wurde angenommen, dass die Zwiebeln Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) sowie Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) enthalten haben, doch gelang es nicht, diese Glykoside daraus in reiner Form zu gewinnen. Um die Isolierung zu erleichtern und vor allem, um eine sichere papierchromatographische Kontrolle zu ermöglichen, haben wir die zwei zuletzt erwähnten Stoffe und einige ihrer Derivate zunächst durch Teilsynthese hergestellt.

---

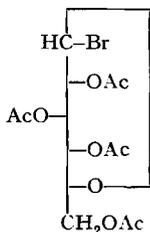
<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. R. REES, Basel 1959.

<sup>2)</sup> 201. Mitt.: EVA ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 1014 (1959).

<sup>3)</sup> R. BERNASCONI, Diss. Basel 1957, sowie R. BERNASCONI *et al.*, siehe spätere Mitteilung.

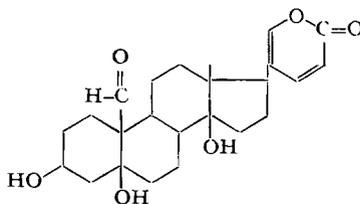
<sup>4)</sup> A. KATZ, Helv. **40**, 831 (1957).

Für diesen Zweck war wie in früheren Fällen<sup>5-11</sup>) eine modifizierte KÖNIGS-KNORR-Synthese geeignet. Hellebrigenin (II) (0,6 g) wurde in siedendem CCl<sub>4</sub>-Benzol-Dioxan-Gemisch mit Acetobromglucose (I) in Gegenwart von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt (1,57 g), das neben dem gesuchten IV noch verschiedene andere

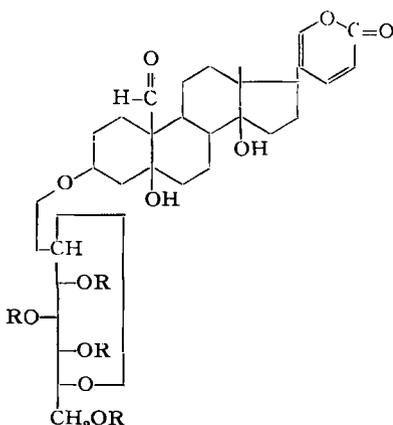


I Acetobromglucose  
F. 88° [+198,2 Chf]<sup>12)</sup>

+

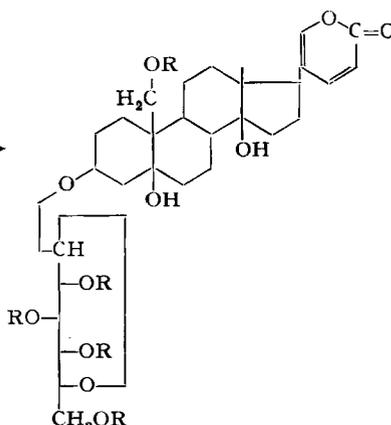


II Hellebrigenin  
F. 150°/235-240° [+17,5 An]<sup>13)</sup>



III (R = H) Hellebrigenin-  
β-D-glucosid-⟨1,5⟩  
F. 240-244°/260-263° [+0,05 Me]<sup>14)</sup>  
IV (R = Ac) F. 204-206° [+1,8 Chf]<sup>14)</sup>  
V (R = Bz) amorph<sup>14)</sup>

NaBH<sub>4</sub> →



VI (R = H) Hellebrigenol-β-D-  
glucosid-⟨1,5⟩  
F. 215-218° [-20,6 Me]<sup>14)</sup>  
VII (R = Ac) amorph<sup>14)</sup>

Ac = CH<sub>3</sub>CO. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den angegebenen Lösungsmitteln<sup>15)</sup> an.

<sup>5)</sup> F. C. UHLE & R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry **8**, 162 (1943).

<sup>6)</sup> CH. MEYSTRE & K. MIESCHER, Helv. **27**, 231 (1944).

<sup>7)</sup> R. C. ELDERFIELD F. C. UHLE, & J. FRIED, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2235 (1947).

<sup>8)</sup> K. REYLE, K. MEYER & T. REICHSTEIN, Helv. **33**, 1541 (1950).

<sup>9)</sup> K. REYLE & T. REICHSTEIN, Helv. **35**, 98 (1952).

<sup>10)</sup> K. REYLE & T. REICHSTEIN, Helv. **35**, 195 (1952).

<sup>11)</sup> R. MAULI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. **40**, 284 (1957).

<sup>12)</sup> E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 584 (1916).

<sup>13)</sup> J. SCHMUTZ, Helv. **32**, 1442 (1949).

<sup>14)</sup> Exp. Teil dieser Arbeit.

<sup>15)</sup> Abkürzungen für Lösungsmittel usw., vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

Produkte, insbesondere steroidfreie Zucker-Derivate enthielt, wurde zur Reinigung wie in früheren Fällen<sup>8)11)</sup> zunächst mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol verseift und die extrahierbaren Anteile hierauf aus wässriger Lösung mit Chloroform und Chloroform-Alkohol-Gemischen fraktioniert ausgeschüttelt<sup>16)</sup>. Erhalten wurden die in Tab. 1 genannten Extrakte.

Tabelle 1. Ausbeuten an rohen Extrakten aus Ansatz 1<sup>15)</sup>

Art des Extraktes	Menge in mg	Flecke im Pchr. <sup>17)</sup> vgl. Fig. 1
Chf-Extr. . . . .	170	A
Chf-Alk-(9:1)-Extr. . .	60	B (C) (D)
„ „ -(4:1)- „ . .	330	C D
„ „ -(2:1)- „ . .	150	(C) D (S)
„ „ -(3:2)- „ . .	20	nicht geprüft
Total . . . . .	730	

Nach der Kontrolle im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 1) enthielt der Chf-Extrakt vorwiegend Hellebrigenin (II, entspr. Fleck A) und wurde nicht weiter untersucht.

Die Flecke B, C und S in den weiteren Extrakten wurden nicht identifiziert<sup>18)</sup>. Das gesuchte Glucosid III entspricht (wie sich später zeigte) dem Fleck D und war besonders in den zwei Hauptextrakten (Chf-Alk-(4:1)- und -(2:1)-Extr.) angereichert. In einem Vorversuch (Ansatz 2) liess sich dementsprechend aus dem Chf-Alk-(4:1)-Extrakt<sup>19)</sup> auch ein Teil des gesuchten Glykosids III durch direkte Kristallisation abscheiden. Die Kontrolle im Papierchromatogramm (Nr. 7 in Fig. 2) ergab aber, dass dieses Präparat nicht ganz rein war. Daher wurden im obigen Versuch die zwei genannten Extrakte wieder acetyliert. Nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liess sich hierauf das Tetra-O-acetyl-Derivat IV in analysenreiner Form gewinnen. Zwei weitere Ansätze gaben praktisch gleiche Resultate. Das krist. Acetylderivat IV gab im Papierchromatogramm (Nr. 17 in Fig. 6) nur *einen* Fleck. Das UV.-Spektrum (vgl. Fig. 9) zeigte das bekannte Maximum des Cumalin-Ringes bei  $300\text{ m}\mu$ , die Höhe der Extinktion entsprach dem erwarteten Molekulargewicht (746,78). Auch das IR.-Spektrum (Fig. 10) ist mit der angenommenen Konstitution IV vereinbar. Die Verseifung des reinen Acetylderivates mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol lieferte das gesuchte Glucosid III in Kristallen, die im Papierchromatogramm (Nr. 5 in Fig. 1 und 3) nur noch *einen* Fleck zeigten. Das Präparat gab auch nach Trocknung bei  $110^\circ$  Analysenwerte, die auf die Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$  passten. Dass auch hier wie in anderen Fällen<sup>5)6)7)11)</sup> die  $\beta$ -Form entstanden ist, folgt aus dem Vergleich der

<sup>16)</sup> Die freien Zucker verbleiben dabei im Wasser.

<sup>17)</sup> Schwache Flecke in Klammern. Der Fleck S war im benützten System nicht gewandert; es ist demnach unsicher, ob er aus mehreren Komponenten besteht.

<sup>18)</sup> Bei B und C könnte es sich um Anhydroglucoside oder um teilweise acetyliertes Material handeln.

<sup>19)</sup> Für diesen Versuch diente Material aus einem weiteren Ansatz, bei dem kein Chf-Alk-(9:1)-Extr. bereitet wurde. Es entsprach somit ungefähr einer Mischung von Chf-Alk-(9:1)- und Chf-Alk-(4:1)-Extr. von Tab. 1.

molekularen Drehungen (vgl. Tab. 2). Dies entspricht der allgemeinen Regel, dass Acetobromzucker, bei denen das Halogen an C-1 in *cis*-Stellung zur Acetoxygruppe an C-2 steht<sup>23)</sup> bei der KÖNIGS-KNORR-Synthese vorwiegend (oder fast ausschliesslich) unter Konfigurationswechsel an C-1 das Glykosid liefern, bei dem die neu eingetretene RO-Gruppe *trans*-ständig zur Acetoxygruppe an C-2 angeordnet ist<sup>27)28)29)</sup>.

Tabelle 2. Vergleich der molekularen Drehungen nach KLYNE<sup>20)</sup>

Substanz	Molekulare Drehung [M] <sub>D</sub>
Hellebrigenin (II) . . . . .	Gef. +74,7° ± 12° Me <sup>13)</sup>
α-Methyl-D-glucosid-<1,5> . . . . .	Gef. +302° W <sup>21)</sup>
β-Methyl-D-glucosid-<1,5> . . . . .	Gef. -61,2° ± 0,2° W <sup>22)</sup>
Hellebrigenin-α-D-glucosid-<1,5> . . . . .	Ber. +37,6° ± 12°
Hellebrigenin-β-D-glucosid-<1,5> . . . . .	Ber. +13,2° ± 12°
Hellebrigenin-β-D-glucosid-<1,5> (III) . . . . .	Gef. +0,3° ± 12°

Hellebrigenin-β-D-glucosid-<1,5> (III) liess sich mit Strophanthobiase<sup>31)</sup>, Luitcym<sup>32)33)</sup>, dem Fermentpräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum*<sup>34)</sup>, sowie dem Trockenpräparat aus dem Hepatopankreassaft der Weinbergschnecke<sup>35)</sup> hydrolytisch spalten. Die Reaktionen wurden im Mikromaßstab ausgeführt. Die Aus-

<sup>20)</sup> W. KLYNE, Biochem. J. **47**, xli (1950).

<sup>21)</sup> W. A. VAN EKENSTEIN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **13**, 183 (1894).

<sup>22)</sup> E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **26**, 2400 (1893).

<sup>23)</sup> Die Konfiguration der α-Acetobrom-D-glucose-<1,5> an C-1 entspr. Formel I ist durch Messungen der optischen Drehung<sup>21)22)</sup> weitgehend sichergestellt und steht in Übereinstimmung mit der von MICHEEL<sup>26)</sup> gefundenen Bildung eines quartären Ammoniumsalzes bei der Reaktion mit Trimethylamin.

<sup>24)</sup> C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **46**, 462 (1924).

<sup>25)</sup> C. S. HUDSON & F. P. PHELPS, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2591 (1941).

<sup>26)</sup> F. MICHEEL & H. MICHEEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 386 (1930).

<sup>27)</sup> H. L. FRUSH & H. S. ISBELL, J. Res. Nat. Bur. Standards **27**, 413 (1941); Chem. Abstr. **36**, 1018 (1942); J. Res. Nat. Bur. Standards **43**, 161 (1949); Chem. Abstr. **44**, 2453i (1950).

<sup>28)</sup> H. G. FLETCHER & C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4173 (1950).

<sup>29)</sup> Der Verlauf und die Kinetik der KÖNIGS-KNORR-Synthese unter verschiedenen Bedingungen ist heute im wesentlichen abgeklärt<sup>30)</sup> und lässt sich theoretisch deuten<sup>30)</sup>. Danach entsteht bei *trans*-ständiger Acetoxygruppe ein cyclisches, bei *cis*-ständiger Acetoxygruppe ein offenes Carbonium-Ion, das jeweils entsprechend weiter reagiert.

<sup>30)</sup> G. L. MATTOK & G. O. PHILLIPS, J. chem. Soc. **1957**, 268; **1958**, 130 sowie frühere Lit. daselbst.

<sup>31)</sup> Wir verwendeten ein Präparat aus den Samen von *Strophanthus kombé*, vgl. A. STOLL & J. RENZ, Enzymologia **7**, 362 (1939).

<sup>32)</sup> Ein Fermentpräparat aus *Aspergillus oryzae*. R. TSCHESCHE, K. SELFHORN & K. H. BRATHGE, Chem. Ber. **84**, 576 (1951).

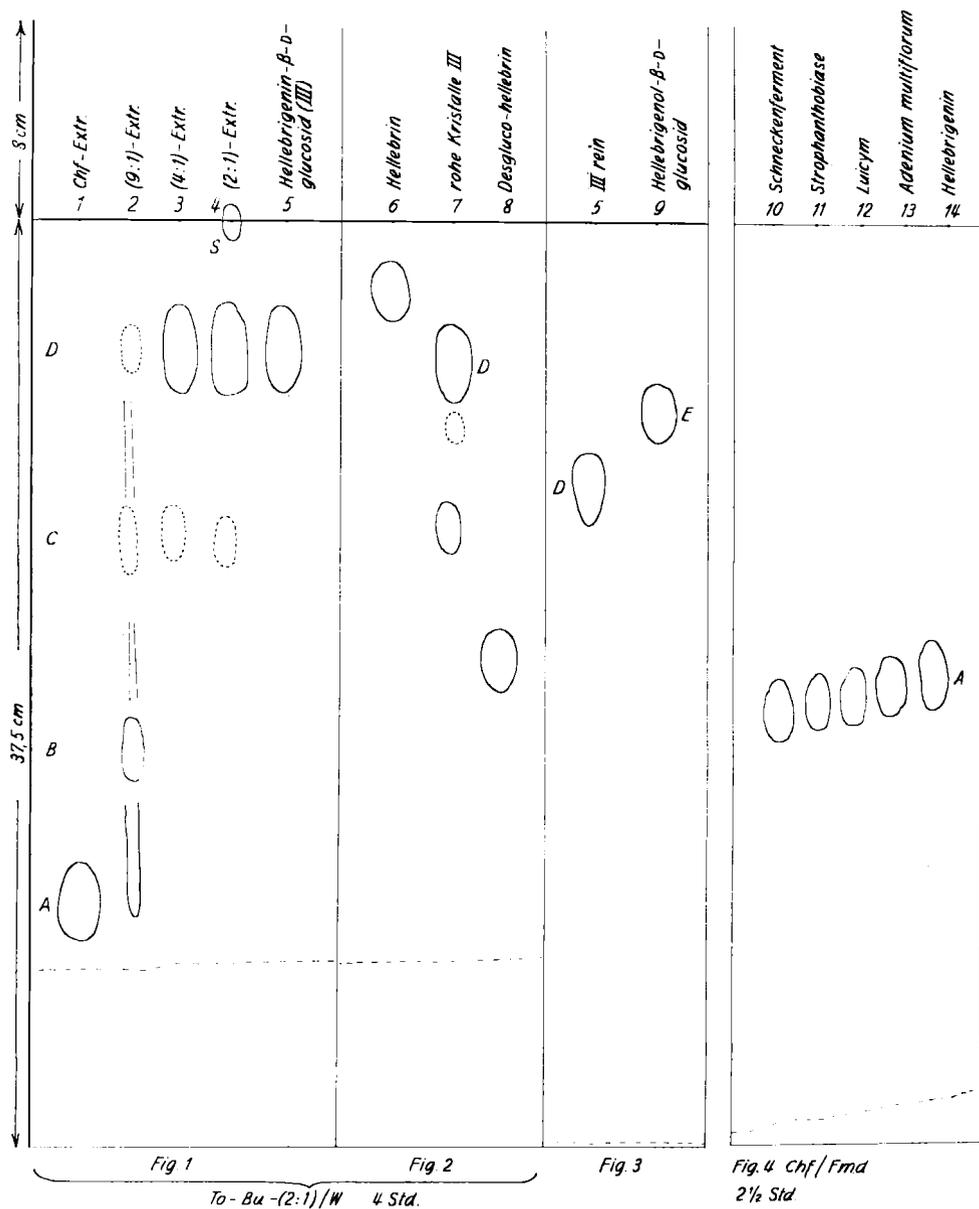
<sup>33)</sup> Wir danken dem LUITPOLD WERK, München 25, auch hier für die Überlassung dieses Präparates.

<sup>34)</sup> A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. **33**, 1993 (1950).

<sup>35)</sup> M. FRÈREJACQUE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **225**, 695 (1947); hergestellt nach H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, Helv. **34**, 46 (1955).

beuten an Hellebrigenin (II), das papierchromatographisch identifiziert wurde (vgl. Fig. 4), waren, soweit feststellbar, bei allen vier Glucosidasen etwa gleich. Im Versuch mit Strophanthobiase wurde auch die entstandene D-Glucose papierchromatographisch nachgewiesen (vgl. Fig. 5). Das versuchsweise hergestellte Tetra-O-benzoyl-Derivat V liess sich auch nach Chromatographie nicht kristallisieren.

## Chromatogramme



- 1 = 0,1 mg Chf-Extr. Tab. 1.  
 2 = 0,1 mg Chf-Alk-(9:1)-Extr. Tab. 1.  
 3 = 0,1 mg Chf-Alk-(4:1)-Extr. Tab. 1.  
 4 = 0,1 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Tab. 1.  
 5 = 0,1 mg Krist. Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle$ 1,5 $\rangle$  (III), rein.  
 6 = 0,1 mg Krist. Hellebrin rein.  
 7 = 0,1 mg Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle$ 1,5 $\rangle$  (III), rohe Kristalle aus Ansatz 2 Tab. 3.  
 8 = 0,1 mg Desgluco-hellebrin.  
 9 = 0,1 mg Krist. Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle$ 1,5 $\rangle$  (VI), rein.  
 10 = ca. 0,1 mg Chf-Auszug aus Fermentierung von III mit Schneckenferment.  
 11 = ca. 0,1 mg Chf-Auszug aus Fermentierung von III mit Strophanthobiase.  
 12 = ca. 0,1 mg Chf-Auszug aus Fermentierung von III mit Luicym.  
 13 = ca. 0,1 mg Chf-Auszug aus Fermentierung von III mit Enzym aus *Adenium multiflorum*.  
 14 = 0,1 mg Hellebrigenin.

Herr Dr. CHEN hatte die Freundlichkeit, das Glucosid III biologisch an der Katze zu prüfen<sup>36</sup>). Als geometrisches Mittel der letalen Dosis bei intravenöser Infusion (HATCHER-Test) fand er an 10 Tieren  $0,0980 \pm 0,0059$  mg/kg. Es handelt sich demnach um ein sehr stark wirksames Glykosid; trotzdem ist es immer noch etwas schwächer wirksam als Hellebrigenin<sup>37</sup>). Dies ist eine Besonderheit der Herzgifte mit Cumalin-Ring<sup>38</sup>). Bei den digitaloiden Lactonen mit Butenolid-Ring sind die Glucoside jeweils erheblich toxischer als die zugehörigen Genine.

Zur Bereitung des Hellebrigenol- $\beta$ -D-Glucosids- $\langle$ 1,5 $\rangle$  (VI) wurde das Tetra-O-acetyl-Derivat IV mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol bei  $20^\circ$  reduziert<sup>39</sup>). Unter den angewandten Bedingungen trat dabei gleichzeitig Verseifung der Acetoxygruppen ein. Das gesuchte freie Glucosid VI liess sich aus Methanol-Äther oder besser aus Isopropanol kristallisieren. Die Kristalle zeigten im Papierchromatogramm (Nr. 9 in Fig. 3) nur einen Fleck mit einer um ca. 35% kürzeren Laufstrecke als III. Mit  $\text{SbCl}_3$  gaben sie die für Hellebrigenol-Derivate typische rotbraune Färbung. Auch dieses Glucosid enthielt nach 10stündiger Trocknung bei 0,01 Torr und  $100^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  noch fast zwei Mol. Kristallwasser. Die gefundene molekulare Drehung ( $-127^\circ \pm 19^\circ$  auf Dihydrat berechnet) ist erheblich (ca.  $88^\circ$ ) stärker negativ als sich aus der Drehung von Hellebrigenol ( $[\text{M}]_D = +22,2^\circ \pm 8^\circ$  in Me, ber. auf wasserfreies Material<sup>40</sup>) und  $\beta$ -Methyl-D-glucosid (vgl. Tab. 2) nach der Näherungsmethode von KLYNE<sup>20</sup>) (ergibt  $-39,2^\circ \pm 10^\circ$ ) berechnet. Beim Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid<sup>11</sup>) wurde ein ähnlicher Effekt beobachtet.

Fig. 1–8 sind Papierchromatogramme. Wo keine Front (gestrichelt) eingezeichnet ist, wurde sie knapp abtropfen gelassen. Sichtbarmachung der Flecke geschah durch Photocopie im UV.-Licht<sup>43</sup>) sowie durch Spritzen mit  $\text{SbCl}_3$ <sup>44) 45) 46)</sup> (vgl. angegebene Farben), bei Glucose mit Blautetrazolium<sup>47)</sup>

<sup>36</sup>) Wir danken Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

<sup>37</sup>) K. K. CHEN, F. S. HENDERSON & R. C. ANDERSON, J. Pharmacol. exper. Therap. **99**, 395 (1950).

<sup>38</sup>) Auch Hellebrin ist an der Katze etwas weniger toxisch als Hellebrigenin<sup>18</sup>).

<sup>39</sup>) A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Chem. Ber. **85**, 635 (1952).

<sup>40</sup>) A. KATZ, Helv. **40**, 831, bes. 845 (1957), gibt keine Analyse an.

<sup>41</sup>) E. CHARGAFF, C. LEVINE & C. GREEN, J. biol. Chemistry **175**, 67 (1948).

<sup>42</sup>) F. KAISER, Chem. Ber. **88**, 556 (1955).

<sup>43</sup>) R. BERNASCONI, H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. **38**, 1767 (1955) und frühere Lit. daselbst.

<sup>44</sup>) R. NEHER & A. WETTSTEIN, Helv. **34**, 2278 (1951).

<sup>45</sup>) D. LAWDAY, Nature **170**, 415 (1952).

<sup>46</sup>) R. BOLLIGER & K. MEYER, Helv. **40**, 1659 (1957).

<sup>47</sup>) W. J. MADER & R. R. BUCK, Analyt. Chem. **24**, 666 (1952).



20 = Je 0,1 mg synthet. krist. Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) und 0,1 mg synthet. amorphes Penta-O-acetyl-hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII).

21 = 0,1 mg krist. Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) aus Fr. 20 von Tab. 6, Chromatographie des acetylierten Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus *Urginea depressa*.

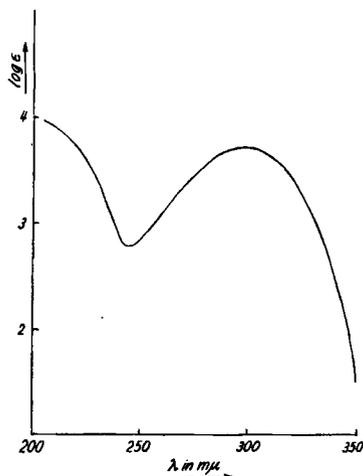


Fig. 9. UV.-Absorptionsspektrum von Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) in Alkohol<sup>48)</sup>, Maximum bei 300  $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,74$  ber. auf  $C_{38}H_{50}O_{15} = 746,78$ . Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) gab eine praktisch gleiche Kurve mit Maximum bei 300  $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,76$  ber. auf  $C_{30}H_{42}O_{11} + 2 H_2O = 614,69$

Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) gab ebenfalls eine völlig gleiche Kurve mit Maximum bei 300  $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,76$  ber. auf  $C_{30}H_{44}O_{11} + 2 H_2O = 616,71$

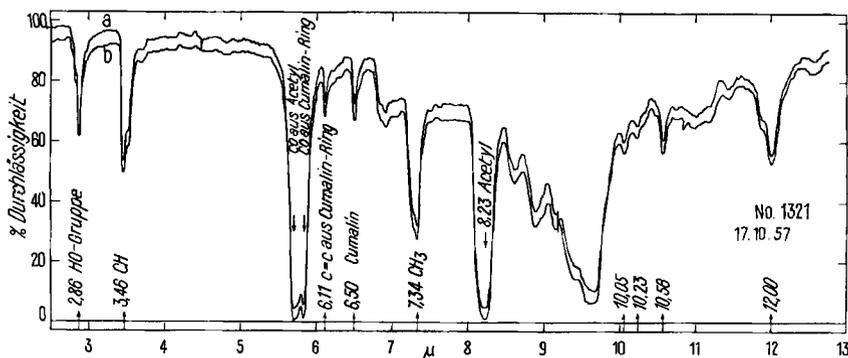


Fig. 10. IR.-Absorptionsspektren von Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) in  $CH_2Cl_2$ <sup>49)</sup>

a) Synthetisches Präparat.

b) Um 10% T nach unten verschoben = Präparat isoliert aus *Urginea depressa*.

*Isolierung von Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) aus Urginea depressa BAKER und papierchromatographischer Nachweis von Penta-O-acetyl-helle-*

<sup>48)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. P. ZOLLER auf einem UNICAM SP 500 Quartz Spectrophotometer mit Sekundärelektronenervielfacher.

<sup>49)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. P. ZOLLER auf einem PERKIN-ELMER double beam Infrared Spectrophotometer Modell 21 mit NaCl Prisma.

*brigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$*  (VII) in derselben Pflanze. BERNASCONI und Mitarb.<sup>5)</sup> hatten es, wie erwähnt, wahrscheinlich gemacht, dass im Chf-Alk-(2:1)-Extr. der Zwiebeln von *Urginea depressa* die zwei Glucoside III und VI enthalten seien. Ein Teil eines solchen Extrakts (5 g) wurde acetyliert und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (vgl. Tab. 6). In den Fraktionen 19–21 dieser Chromatographie liess sich neben 2–3 weiteren Flecken ein Fleck ( $\gamma$ ) feststellen, der gleiche Laufstrecke und gleiche Farbreaktion zeigte wie IV. Aus der mittleren dieser drei Fraktionen konnte hierauf (nach Impfen) das krist. Tetra-O-acetyl-Derivat IV in reiner Form isoliert und mit dem teilsynthetischen Präparat identifiziert werden (Pchr. vgl. Fig. 8 und IR.-Spektren vgl. Fig. 10). – Ferner wurde in Fr. 19 der oben genannten Chromatographie ein Fleck ( $\beta$ ) gefunden, der gleiche Laufstrecke und gleiche Farbreaktion zeigte wie Penta-O-acetyl-hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII) (vgl. Fig. 7). Da auch das teilsynthetisch bereitete Präparat von VII bisher nicht kristallisierte, wurden keine Versuche unternommen, diesen Stoff aus *Urginea depressa* völlig rein zu isolieren.

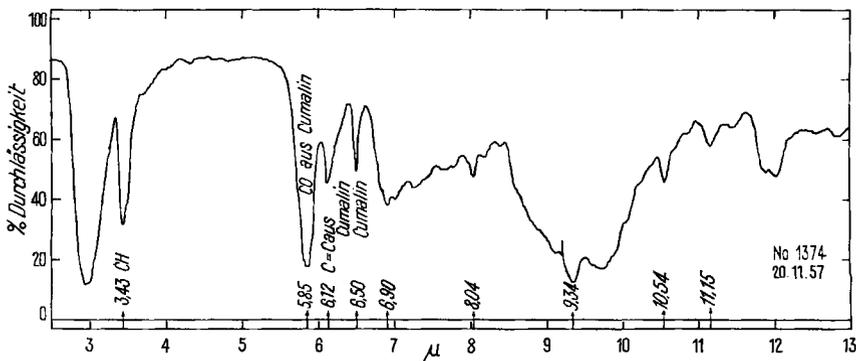


Fig. 11. IR.-Absorptionsspektrum von Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid  $\langle 1,5 \rangle$  (VI) fest in KBr und vor dem Pressen vibriert<sup>49)</sup> <sup>50)</sup>

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und mit Testsubstanzen korrigiert; Fehlergrenze bis  $200^\circ \pm 2^\circ$ , darüber  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehungsbestimmung wurden 1 Std. bei  $70^\circ$  und 0,05 Torr getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum; Aufnehmen in Chloroform, Chloroform-Alkohol-Gemischen oder Chloroform-Äther-Gemischen, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionschromatographie<sup>51)</sup> an alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (standardisiert nach BROCKMANN<sup>52)</sup>) oder Silicagel (Korngrösse 0,15–0,3 mm), der Papierchromatographie<sup>41)42)53)</sup>, der Farbreaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>54)</sup> und derjenigen mit  $\text{SbCl}_3$ <sup>44)45)46)</sup> nach früheren Angaben. Der Nachweis von Zucker auf Papier erfolgte mit Blautetrazolium<sup>47)</sup>. Die Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumteile. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Ac(OH) = Eisessig; (Ac)<sub>2</sub>O = Acetanhydrid; Ae = Äther; Alk = 95-proz. Äthanol; An = Ace-

<sup>50)</sup> Über den Einfluss des Vibrierens vgl. G. ROBERTS, *Analyt. Chemistry* **29**, 911 (1957).

<sup>51)</sup> T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Disc. Trans. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).

<sup>52)</sup> Bezogen von der Fa. E. MERCK & Co.

<sup>53)</sup> E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 680 (1954).

<sup>54)</sup> J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **31**, 883, (1948).

ton; Be = Benzol; Bu = n-Butanol; Chf = Chloroform; Fmd = Formamid; Mae = Methyl-äthylketon; Me = Methanol; To = Toluol; W = Wasser; Xy = Xylol (Isomeren-Gemisch); Py = Pyridin. Ferner: Ml = Mutterlauge(n); Pchr. = Papierchromatographie oder Papierchromatogramm.

*Umsetzung von Hellebrigenin (II) mit  $\alpha$ -Acetobromglucose (I).* – Ansatz 1: 600 mg reines Hellebrigenin, Smp. 150°/220–225° (durch Abdampfen mit To im Vakuum getrocknet), wurden in 16 ml abs. Dioxan und 16 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Als Reaktionsgefäß diente ein 100-ml-Dreihalskolben mit eingeschliffenem mechanischem Rührer, Tropftrichter und Destillations-Aufsatz. Das ganze System wurde unter Feuchtigkeitsausschluss gehalten. Zur Hellebrigenin-Lösung wurden 900 mg frisch bereitetes, über  $P_2O_5$  getrocknetes  $Ag_2CO_3$ <sup>55)</sup> und anschließend unter Rühren innerhalb 2 Std. bei 110–125° Badtemperatur eine Lösung von 1200 mg  $\alpha$ -Acetobromglucose (I)<sup>56)</sup>, Smp. 90–91°, in 64 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff und 20 ml abs. Be zugetropft. Die Badtemperatur wurde dabei so reguliert, dass das Volumen im Kolben immer etwa gleich blieb, die Destilliergeschwindigkeit also möglichst der zugetropften Menge entsprach. Danach wurden unter denselben Bedingungen innerhalb 1/2 Std. noch weitere 20 ml abs. Be zugetropft.

Nach dem Erkalten wurde von den grauioletten Silbersalzen abfiltriert und diese mit Dioxan nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt (1,57 g) wurde in 60 ml Me gelöst, mit der Lösung von 1,6 g  $KHCO_3$  in 50 ml W versetzt und 6 Tage bei 20° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum auf 30 ml eingengt und mit 20 ml W verdünnt. Die wässrige Lösung wurde hierauf viermal mit je 50 ml Chf, dreimal mit je 50 ml Chf-Alk-(9:1), viermal mit Chf-Alk-(4:1), viermal mit Chf-Alk-(2:1) und dreimal mit Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden zweimal mit je 10 ml W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Sie gaben die in Tab. 1 genannten Ausbeuten an fünf Extrakten, die zunächst im Papierchromatogramm geprüft wurden (vgl. Tab. 1). Der Chf-, der Chf-Alk-(9:1)- sowie der Chf-Alk-(3:2)-Extr. wurden nicht weiter untersucht.

Drei weitere durchgeführte Ansätze gaben die in Tab. 3 genannten Ausbeuten.

Tabelle 3. Ausbeuten der Ansätze 2–4 (Zahlen in mg<sup>56)</sup>)

Eingesetzte Menge an Hellebrigenin (II)	Ansatz 2 150	Ansatz 3 300	Ansatz 4 610
Chf-Extr. . . . .	28	147	130
Chf-Alk-(9:1)-Extr. . .		32	35
„ „ -(4:1)- „ . .	100	134	295
„ „ -(2:1)- „ . .	44	45	175

*Isolierung von rohem Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- <1,5> (III) durch direkte Kristallisation.* Die 100 mg Chf-Alk-(4:1)-Extr. aus Ansatz 2 gaben aus Mc-Ae nach 24 Std. bei +3° 26 mg farblose Körner, Smp. 200–210°. Das Präparat enthielt nach Pchr. (Nr. 7 in Fig. 2) noch zwei Verunreinigungen (nicht weiter untersucht).

*Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- <1,5> (IV).* – a) Aus Chf-Alk-(4:1)-Extr. von Ansatz 1. 329 mg Chf-Alk-(4:1)-Extr. aus Ansatz 1 wurden mit 7 ml Py und 5,5 ml  $(Ac)_2O$  24 Std. auf 35° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 430 mg neutrales Rohprodukt; mehrmalige Kristallisation aus Me-Ae gab 140 mg Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- <1,5> (IV) in farblosen Nadeln vom Smp. 202°–204°, die nach Pchr. einheitlich waren.

b) Aus Chf-Alk-(2:1)-Extr. von Ansatz 1. 150 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Ansatz 1 wurden in 3 ml Py und 2,5 ml  $(Ac)_2O$  24 Std. auf 35° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 180 mg neutrales Rohprodukt, das an 5,4 g  $Al_2O_3$  chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 18 ml der in Tab. 4 angegebenen Lösungsmittel.

<sup>55)</sup> L. GATTERMANN & W. WIELAND, Praxis des org. Chemikers, Berlin 1948, S. 358.

<sup>56)</sup> Bei Ansatz 2 wurde kein Chf-Alk-(9:1)-Extr. bereitet. Bei den Ansätzen 2–4 wurde auch auf die Herstellung eines Chf-Alk-(3:2)-Extr. verzichtet.

Tabelle 4. *Chromatographie von 180 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Ansatz 1*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		roh	Kristalle aus Me-Ae		
		Menge in mg	Menge in mg	Smp.	Zahl der Flecken in Pchr.
1-3	Be	5	—	amorph.	
4-5	Be-Chf-(8:2)	57	27	195-202°	2
6-8	„ „ -(8:2)	50	33	197-201°	1
9-11	„ „ -(6:4)	22	13	198-202°	1
12-14	„ „ -(4:6)	26	14	190-200°	1
15	„ „ -(4:6)	3	—	amorph.	
16	Chf	4	—	„	

Die Kristalle aus den Fr. 6-14 (60 mg) sowie die Kristalle aus den vereinigten Ml dieser Fr. 6-14 (10 mg) wurden zusammen aus Me-Ae umkristallisiert. Dabei wurden 55 mg Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) in Nadeln, Smp. 202-204°, erhalten, das nach Pchr. einheitlich war. Erneutes Umkristallisieren gab Nadeln vom Smp. 204-206°,  $[\alpha]_D^{25} = +1,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,069$  in Chf). Zur Analyse wurde 7 Std. bei 110° und 0,01 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet (Schweinchen). Gewichtsverlust 1,9%.

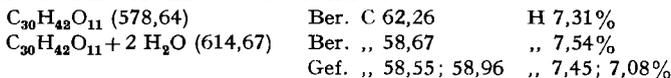


UV.-Spektrum vgl. Fig. 9, IR.-Spektrum vgl. Fig. 10. Farbreaktion mit 96-proz.  $H_2SO_4$ : rosa (0 Min.), olivgrün (1 Min.), gelb (5 Min.), gelb mit grünem Rand (10 Min.), hellgrau (30-60 Min.). Auf dem Papier färbt sich das Präparat mit  $SbCl_5$  gelb.

Die Ansätze 3 und 4 wurden gleich behandelt (Chf-Alk-(4:1)- und -(2:1)-Extrakte von jedem Ansatz wurden aber vereinigt und zusammen acetyliert, sie lieferten noch 85 bzw. 275 mg krist. O-Acetyl-Derivat IV in papierchromatisch reiner Form.

*Reines Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) aus IV.* 140 mg Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV) vom Smp. 202-204° aus Chf-Alk-(4:1)-Extr. von Ansatz 1 wurden in 20 ml Me gelöst, mit der Lösung von 45 mg  $KHCO_3$  in 8 ml W versetzt und 9 Tage bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde das Me im Vakuum abdestilliert, die verbleibende Lösung mit W auf 30 ml verdünnt und viermal mit je 30 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden zweimal mit wenig W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (82 mg) gab aus Me-Ae 65 mg Körner, Smp. 226-234°.

Nach dem Umkristallisieren aus Me-Ae unter Zusatz einer Spur Kohle wurden 34 mg farblose Körner erhalten, Smp. 240-244° (Zers.). Gelegentlich wurde auch eine Form mit Doppel-Smp. 240-244°/260-263° (Zers.) beobachtet.  $[\alpha]_D^{25} = +0,05^\circ$  (c = 1,103 in Me). Zur Analyse wurde die erste Probe 5 Std. bei 110° und 0,01 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet (Schweinchen), Gewichtsverlust 7,9%. Dabei färbte sich die Substanz leicht bräunlich; eine zweite Probe wurde 8 Std. bei 80° und 0,01 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet, Gewichtsverlust 7,1% (Schweinchen); das Präparat färbte sich dabei ebenfalls leicht hellbraun.



UV.-Spektrum vgl. Fig. 9. Die biologische Wirksamkeit ist im theoretischen Teil angegeben. Farbreaktion mit 84-proz.  $H_2SO_4$ : rosa (0 Min.), gelb (5-10 Min.), ocker (30 Min.), hellbraun (60 Min.), grün (90 Min.), blassgelb (180 Min.). Mit konz.  $H_2SO_4$  erhielt man die gleichen Färbungen, jedoch etwas intensiver.

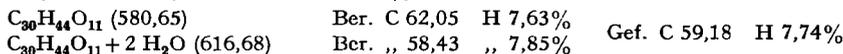
*Tetra-O-benzoyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (V).* 25 mg Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) (Kristalle 2. Qualität) wurden in 0,25 ml Py gelöst und bei 0° mit 0,25 ml Benzoylchlorid versetzt. Dann wurde 2 Std. bei 0° und 20 Std. bei 18° stehengelassen. Nach Zusatz von 0,3 ml Me wurde weitere 2 Std. bei 18° stehengelassen und hierauf wie üblich aufgearbeitet. Das neutrale Rohprodukt (71 mg) wurde an 2,5 g  $Al_2O_3$  chromatographiert. Keine der erhaltenen Fraktionen kristallisierte bisher.

*Enzymatische Hydrolysen von Hellebrigenin-β-D-glucosid-(1,5) (III)*. Je 3 mg krist. Hellebrigenin-β-D-glucosid-(1,5) (III) wurden in 1,5 ml W gelöst und mit je 6 mg Enzym versetzt. Nach Zusatz von 2 Tropfen To wurde verschlossen 6 Tage bei 37° gehalten. Dann wurde mit 8 ml Alk versetzt und das dabei ausfallende Ferment durch ein mit Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) gedichtetes Filter abgenutscht. Aus dem schwach opalisierenden Filtrat wurde der Alk im Vakuum abdestilliert und die wässrige Lösung viermal mit je ca. 5 ml Chf und dreimal mit je 5 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden zweimal mit je 1 ml W gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Die Rückstände wurden gewogen (vgl. Tab. 5); sie dienten dann zur papierchromatographischen Prüfung. Die wässrige Lösung sowie das Waschwasser aus dem Strophanthobiase-Versuch wurden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand diente zum Nachweis der D-Glucose (Nr. 15 in Fig. 5).

Tabelle 5. Ungefähre Ausbeute bei der enzymatischen Spaltung von je 3 mg Hellebrigenin-β-D-glucosid-(1,5) (III) mit vier verschiedenen Glucosidasen

Art der verwendeten Glucosidase	Ausbeuten in % (± 10%) der eingesetzten Menge III			
	Strophanthobiase	Schneckenferment	Luicym	<i>Adenium multiflorum</i>
Chf-Auszug (entspr. dem entstandenen Hellebrigenin) . .	53	50	60	50
Chf-Alk-(2:1)-Auszug (entspr. dem unveränderten Ausgangsmaterial) . . . . .	33	43	33	30

*Hellebrigenol-β-D-glucosid-(1,5) (VI)*. 150 mg Tetra-O-acetyl-hellebrigenin-β-D-glucosid-(1,5) (IV), Smp. 204–206°, wurden in 20 ml 80-proz. Me gelöst, mit 30 mg NaBH<sub>4</sub> in 10 ml 80-proz. Me versetzt und 20 Std. bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum auf 10 ml eingengt, mit 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur eben kongosauren Reaktion, dann mit 10 ml Me und 150 mg D-Mannit versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde im Vakuum wieder auf 10 ml eingengt, mit 5 ml W verdünnt und viermal mit je 25 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die zweimal mit wenig 2-n. Sodalösung und zweimal mit wenig W gewaschenen Auszüge wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (80 mg) gab aus Me-Ae 65 mg Körner, Smp. 208–218°. Nach Umkristallisieren aus ca. 1 ml heissem Isopropanol stieg der Smp. auf 214–218° (44 mg). Diese Kristalle wurden in Me gelöst, die Lösung durch eine dünne Schicht gewaschener Kohle filtriert und eingedampft. Der Rückstand gab aus Isopropanol 24 mg Körner, Smp. 215–218°; Schwitzen durch austretendes Lösungsmittel ab 150°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –20,6° ± 3° (c = 0,778 in Me). Zur Analyse wurde 10 Std. bei 100°, 0,01 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet (Schweinchen). Gewichtsverlust 5,7%.



Papierchromatogramm vgl. Nr. 9 in Fig. 3, IR.-Spektrum vgl. Fig. 11.

Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: hellgelb (0 Min.), braunviolett (5 Min.), schmutzig violett (10 Min.), violett (30–60 Min.), dunkelviolett (90 Min.). Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhielt man die gleichen Färbungen, jedoch etwas intensiver.

*Penta-O-acetyl-hellebrigenol-β-D-glucosid-(1,5) (VII)*. 36 mg Hellebrigenol-β-D-glucosid-(1,5) (VI) (Kristalle 2. Qualität) wurden in 1 ml Py und 0,8 ml (Ac)<sub>2</sub>O gelöst und 15 Std. auf 35° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 43 mg neutrales Rohprodukt, das auch nach Chromatographie an Silicagel bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Pchr. vgl. Nr. 18 in Fig. 6.

<sup>57)</sup> Die Acetylierung sowie die Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden noch von Herrn Dr. R. BERNASCONI ausgeführt. Aus den Fr. 1–6 erhielt er nach erneuter Chromatographie 11 mg seiner Subst. V und aus den Fr. 28–30 isolierte er 35 mg seiner krist. Subst. U.

Isolierung von Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) aus *Urginea depressa* BAKER und papierchromatographischer Nachweis von Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) in Extrakten dieser Pflanze. BERNASCONI<sup>5)</sup> hatte aus 0,948 kg getrockneten (entspr. 11,3 kg frischen) Zwiebeln von *Urginea depressa* BAKER 5,0 g Ae-Extr., 6,3 g Chf-Extr. und 44 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. erhalten. 5 g seines Chf-Alk-(2:1)-Extr. (entspr. 108 g getrockneten, bzw. 1285 g frischen Zwiebeln) wurden in 70 ml abs. Py und 50 ml (Ac)<sub>2</sub>O unter CO<sub>2</sub> 48 Std. bei 35° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte 6 g neutrales Rohprodukt, das an 180 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 500 ml der in Tab. 6 genannten Lösungsmittel<sup>57)</sup>.

Tabelle 6. Chromatographie von 6 g Acetylierungsprodukt aus 5 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. von *Urginea depressa* an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Frakt.-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand roh			
		Menge in mg	SbCl <sub>5</sub> Färbung	Flecke im Pchr. <sup>58)</sup>	
1-6	Be-Chf-(19:1)	1276	rot		
7-8	„ „ -(9:1)	146	braun		
9-10	„ „ -(8:2)	661	„		
11-15	„ „ -(8:2)	589	grau		
16-17	„ „ -(2:1)	103	graubraun		
18	„ „ -(1:1)	77	„	$\alpha$	
19	„ „ -(1:1)	116	braun	$\alpha \beta \gamma$	
20	„ „ -(1:1)	80	gelb	$\alpha \gamma$	
21	„ „ -(1:1)	25	graubraun	$\alpha (\gamma)$	
22	„ „ -(1:2)	128	„	( $\alpha$ ) $\delta$ ( $\epsilon$ )	
23-25	„ „ -(1:2)	228	rosa, schwach		
26-27	„ „ -(1:4)	72	„ „		
28	Chf	152	} braun		
29-30	Chf	136		} graubraun	
31-34	Chf-Me-(99:1)	535	} „		
35-37	„ „ -(98:2)	113		} „	
38-40	„ „ -(95:5)	195		} „	
41-42	«Gemisch» <sup>59)</sup>	124	„		
43	«Gemisch» <sup>59)</sup> + 3% AcOH	648			

Wir prüften die vorhandenen Fraktionen zunächst stichprobeweise im Pchr. Der gesuchte Stoff IV (entspr. Fleck  $\gamma$ ) fand sich in den Fr. 19-21 neben einem weiteren Stoff (entspr. Fleck  $\alpha$ ), der in Fr. 18 allein anwesend war. In Fr. 19 (vgl. Nr. 19 in Fig. 7) fand sich auch ein Fleck  $\beta$  mit gleicher Laufstrecke und gleicher SbCl<sub>5</sub>-Färbung, wie Penta-O-acetyl-hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII). Kristalle liessen sich aus dieser Fraktion sowie aus Fr. 21 durch direkte Kristallisation nicht erhalten. Hingegen gab Fr. 20 aus Me-Ae nach Impfen mit synthetischem IV 21 mg krist. Tetra-O-acetyl-hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (IV)<sup>60)</sup>. Umkristallisieren lieferte 14 mg farblose Nadeln, Smp. 203-205°,  $[\alpha]_D^{25} = +0,28^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,22$  in Chf). Nach Mischprobe,

<sup>58)</sup> Die Flecke  $\alpha$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  wurden nicht identifiziert. Fleck  $\beta$  entsprach VII und Fleck  $\gamma$  entsprach IV; der am schnellsten wandernde Fleck  $\alpha$  entspricht dem Fleck  $\Theta$  in Diss. BERNASCONI<sup>5)</sup>. Der Fleck  $\eta$  in letztgenannter Arbeit umfasst die Flecke  $\beta$  und  $\gamma$ . Die hier  $\delta$  und  $\epsilon$  genannten Flecke sind rascher wandernd als U und kürzer wandernd als  $\eta$  von BERNASCONI.

<sup>59)</sup> «Gemisch» = Gemisch gleicher Volumteile Chf, Me und Äthylacetat.

<sup>60)</sup> Wir schätzen, dass in unserer Probe insgesamt ca. 60-100 mg dieses Stoffes vorhanden waren, entspr. ca. 0,5-0,8 g freiem Glucosid III (auf wasserfreies Material gerechnet) pro kg trockenem Zwiebelpulver.

Färbung mit 84-proz.  $H_2SO_4$ , Pchr. (Fig. 8) und IR.-Spektrum (Fig. 10) identisch mit dem synthetischen Präparat.

Die Fr. 28–30 gaben aus Me-Ae 35 mg krist. Subst. U (vgl. BERNASCONI<sup>3)</sup>).

Die Mikroanalysen wurden unter der Leitung von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor des Instituts ausgeführt.

### Zusammenfassung

Die Teilsynthese von Hellebrigenin- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (III) und Hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VI) wird beschrieben. Beide Stoffe wurden in Kristallen erhalten. Das erstgenannte Glucosid III liess sich mit 4 Glucosidasen hydrolytisch spalten; es ist anzunehmen, dass dies auch für VI zutrifft, wie von BERNASCONI *et al.*<sup>3)</sup> vermutet. III lieferte bei der Acetylierung ein krist. Tetra-O-acetyl-Derivat IV. Dieses liess sich in einem acetylierten Extrakt aus den Zwiebeln von *Urginea depressa* BAKER durch Papierchromatographie lokalisieren und hierauf in krist. Form daraus isolieren. Penta-O-acetyl-hellebrigenol- $\beta$ -D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$  (VII) wurde bisher nur in amorpher, aber papierchromatographisch reiner Form erhalten. Ein Stoff, der im Papierchromatogramm dieselbe Laufstrecke und dieselbe Farbreaktion gab, war in dem genannten acetylierten Extrakt aus *Urginea depressa* ebenfalls nachweisbar. Damit ist entsprechend der Vermutung von BERNASCONI *et al.* die Anwesenheit von III in den genannten Zwiebeln bewiesen und diejenige von VI sehr wahrscheinlich gemacht.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

## 108. Identifizierung der Periplobiose mit Strophanthobiose

von M. Barbler und O. Schindler

(14. III. 59)

Durch saure Hydrolyse von Periplocin wurde neben Periplogenin eine Biose erhalten, die aus je einem Mol D-Cymarose und D-Glucose bestand und die als Periplobiose bezeichnet wurde<sup>1)2)3)</sup>. Sie liess sich mit einer  $\beta$ -Glucosidase (Strophanthobiase<sup>4)</sup> spalten. Dass die Glucose  $\beta$ -glucosidisch verknüpft ist, folgt eindeutig aus dem Vergleich der molekularen Drehungen, insbesondere von Periplocin und Periplocymarin. Periplobiose ist durch eine gut kristallisierte Acetylverbindung charakterisiert<sup>2)</sup> (vgl. Tab. 1). Eine ebenfalls aus D-Cymarose und D-Glucose aufgebaute Biose (Strophanthobiose<sup>5)6)</sup> wurde bei der Hydrolyse von k-Strophanthin- $\beta$ <sup>6)7)</sup>, einem Glykosid des Strophanthidins aus *Strophanthus kombé* erhalten. Auch in

<sup>1)</sup> W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, J. biol. Chemistry **79**, 519 (1928).

<sup>2)</sup> A. STOLL & J. RENZ, Helv. **22**, 1193 (1939).

<sup>3)</sup> J. RENZ, Rev. intern. Botan. appl. et agr. trop. **33**, 52 (1953); Chem. Abstr. **48**, 2738 (1954).

<sup>4)</sup> A. STOLL & J. RENZ, Enzymologia **7**, 362 (1939).

<sup>5)</sup> W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, J. biol. Chemistry **67**, 609 (1926).

<sup>6)</sup> A. STOLL, J. RENZ & W. KREIS, Helv. **20**, 1484 (1937).

<sup>7)</sup> W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, J. biol. Chemistry **69**, 153 (1926).