

Astraphloxin: Handelsprodukt, 2mal aus Alkohol/konz. HCl umkristallisiert.

Die *China-Alkaloide* stammen von der FLUKA AG, St. Gallen, die *Morphinane* wurden uns freundlicherweise von der Firma HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, zur Verfügung gestellt.

Wir danken Herrn W. VAN DE VOORT für die Durchführung einiger Messungen. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

SUMMARY

'Printing' experiments with optical stereoisomers indicate that footprints in specifically adsorbing silica gels consist mainly of a two-dimensional arrangement of signs.

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BARTELS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **48**, 285, 301 (1965).
- [2] M. EIGEN, «Immunchemie» (15. Mosbacher Kolloquium), S. 344, Springer Verlag, Berlin 1965; siehe auch: M. EIGEN & L. DE MAEYER, *Naturwiss.* **53**, 50 (1966).
- [3] R. CURTI & U. COLOMBO, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3961 (1952).
- [4] A. H. BECKETT & P. ANDERSON, *J. Pharmacy Pharmacol.* **12**, 228 T (1960).
- [5] W. KUHN & K. VOGLER, *Z. Naturforsch.* **6b**, 232 (1951).
- [6] A. H. BECKETT & P. ANDERSON, *Nature* **179**, 1074 (1957).
- [7] A. PICTET & A. ROTSCHY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 1225 (1904).

186. Die Glykoside der Samen von *Dregea volubilis* (L.) BENTH. ex HOOK. 2. Mitt.¹⁾ Isolierung weiterer Drevogenine²⁾

Glykoside und Aglykone, 277. Mitteilung³⁾

von H. H. SAUER, Ek. WEISS und T. REICHSTEIN

(16. V. 66)

Zur Strukturaufklärung der Drevogenine [1] [3] wurde weiteres Material der bereits von WINKLER & REICHSTEIN [1] aus *Dregea volubilis* (L.) BENTH. ex HOOK. isolierten kristallinen Drevogenine A, B und D benötigt. WINKLER hatte damals hauptsächlich den am schwächsten polaren Anteil (Äther-Extrakt) der Rohglykoside untersucht und daraus nach milder saurer Hydrolyse krist. Drevogenin A in guter Ausbeute neben wenig krist. Drevogenin B und amorphem Drevogenin C isoliert. Aus einem Teil der wenig stärker polaren Glykoside (Chloroform-Extrakt) isolierte er nach analoger Hydrolyse krist. Drevogenin D.

Im folgenden beschreiben wir eine genauere Untersuchung des noch von früher [1] vorhandenen Chloroform-Extraktes. In diesem Glykosidgemisch liessen sich im Dünnschichtchromatogramm 8 Flecke nachweisen. Es wurde nicht getrennt, sondern wie

¹⁾ 1. Mitteilung vgl. WINKLER & REICHSTEIN [1].

²⁾ Auszug aus Diss. H. H. SAUER, Basel 1966.

³⁾ 276. Mitteilung: [2].

früher [1] beschrieben sauer hydrolysiert. Durch fraktioniertes Ausschütteln wurden die rohen Genine in Chloroform-, Chloroform-Alkohol-(2:1)- und wässrige Fraktion aufgetrennt. Die Chloroform-Fraktion (die schwächer polaren Genine enthaltend) zeigte im Dünnschichtchromatogramm, teilweise erst nach präparativer Anreicherung, die Flecke E, F, G, H, B, M, N, O, P und D (vgl. Fig. 1), die Chloroform-Alkohol-(2:1)-Fraktion (die beträchtliche Mengen von Zuckern enthielt) die Flecke R, S, T, U, V, P und D (vgl. Fig. 1). Die wässrige Phase wurde nur im Papierchromatogramm untersucht. Es konnte darin Cymarose (= U), Oleandrose (wenig), die kürzlich aus *Asclepias lilacina* isolierte Biose U1 [4] (= V), Pachybiose⁴⁾, Digtotoxose, ein polarerer vermutlich neuer 2-Desoxyzucker (= W) (evtl. Biose?) sowie Drevogenin D nachgewiesen werden (vgl. Fig. 2-6).

Auftrennung des Chloroform-Extraktes der milden sauren Hydrolyse. Nach Chromatographie an SiO_2 konnten die Stoffe H, B, O und P rein und kristallin erhalten

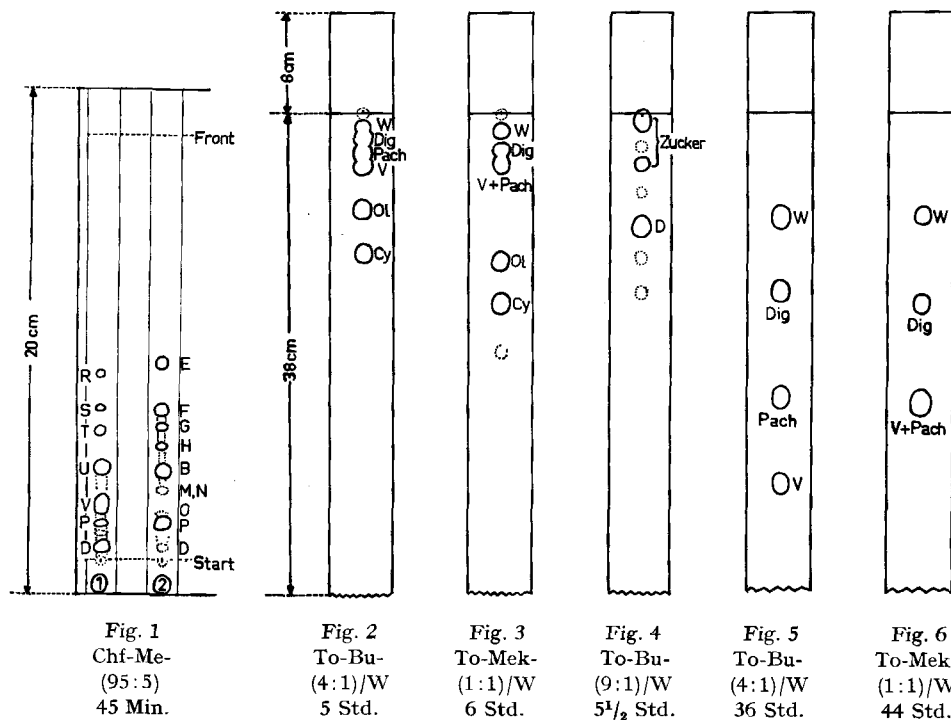


Fig. 1 stellt ein Dünnschichtchromatogramm, schematisiert, aber massgetreu dar. ① = Chf-Alk-(2:1)-Extrakt der milden sauren Hydrolyse; ② = Chf-Extrakt der milden sauren Hydrolyse. – Die Fig. 2-6 stellen Papierchromatogramme, schematisiert, aber massgetreu dar. Allgemeine Angaben vgl. Einleitung zum Exp. Teil dieser Arbeit. Cy = Cymarose, Ol = Oleandrose, Pach = Pachybiose⁴⁾, Dig = Digtotoxose.

⁴⁾ Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die bisher als Thevetosido-cymarose bezeichnete Biose [5] [6] keine Thevetose, sondern die nicht leicht von ihr unterscheidbare 3-O-Methyl-6-desoxyallose [7] enthält. Der Zucker wird daher jetzt als Pachybiose bezeichnet, da er erstmals in *Pachycarpus lineolatus* [5] nachgewiesen wurde.

werden, B und besonders O jedoch nur in geringer Menge. Von diesen erwies sich H identisch mit (+)-Methyl-pachybiosid⁵⁾ und B mit Drevogenin B [1]. Die Substanzen O und P waren neu. P (= Drevogenin P) erwies sich bei der Strukturaufklärung der Drevogenine als besonders wichtig, da es als die Grundstruktur der Drevogenine erkannt werden konnte [3] und zur Verknüpfung der verschiedenen Drevogenine untereinander notwendig war. Die Identität der bekannten Substanzen wurde durch Misch-Smp., Drehwert, IR.-Spektrum und Laufstrecke im Dünnschichtchromatogramm sichergestellt. Von Subst. H wurde ausserdem durch milde saure Hydrolyse die entsprechende Biose hergestellt und durch Vergleich mit authentischem Material als Pachybiose⁴⁾ identifiziert. In den Mutterlaugen des (+)-Methyl-pachybiosids konnte noch das (–)-Methyl-pachybiosid⁶⁾ papierchromatographisch nachgewiesen werden.

Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt der milden sauren Hydrolyse. Aus dem rohen Extrakt kristallisierten bereits relativ grosse Mengen Drevogenin D, die nach Umkristallisation in reiner Form erhalten werden konnten. Die vereinigten Mutterlaugen wurden der Chromatographie an SiO₂ unterworfen. Hierbei konnte, neben weiteren beträchtlichen Mengen von Drevogenin D und relativ wenig Drevogenin P, D-Cymarose (U) in Kristallen erhalten werden. Daneben wurde eine erst kürzlich von SAWLEWICZ *et al.* [4] aus *Asclepias lilacina* isolierte neue Biose U 1 (= V) krist. isoliert, die durch Misch-Smp., Drehwert und Papierchromatogramm identifiziert wurde. Über ihre Konstitutionsaufklärung wird später berichtet. Ausserdem wurde eine krist. Subst. T (vermutlich ein Zuckerderivat) isoliert, über deren Struktur ebenfalls später berichtet wird. Drevogenin P wurde im Gemisch mit V erhalten und konnte daraus durch Ausschütteln aus wässriger Lösung mit Chloroform und Chloroform-Alkohol-(4:1) rein erhalten werden.

Diskussion der Resultate. Der Chloroform-Extrakt von *Dregea volubilis* ist reich an Glykosiden von 2-Desoxyzuckern, die sich durch milde saure Hydrolyse spalten

Tabelle 1. Ausbeute an Kristallen sowie Schätzung der wirklich vorhandenen Menge im ursprünglichen Chf⁷⁾-Extrakt

Substanz	Kristalle aus 10 g ursprünglichem Chf-Extrakt		Geschätzter ungefährer Gehalt bezogen auf 10 g ursprünglichen Chf-Extrakt	
	Chf-Extrakt der milden sauren Hydrolyse	Chf-Alk-(2:1)-Extrakt der milden sauren Hydrolyse	in mg	in %
T		45 mg	200	2
U		15 mg	800	8
V		88 mg	600	6
P	309 mg		900	9
D		1300 mg	2300	23
H	430 mg		800	8
B	63 mg		120	1,2
O	3 mg		60	0,6

⁵⁾ Früher irrtümlich als « α -Methyl-thevetosidocymarosid» bezeichnet [6], vgl. ⁴⁾.

⁶⁾ Früher irrtümlich als « β -Methyl-thevetosidocymarosid» bezeichnet [6], vgl. ⁴⁾.

⁷⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel vgl. Exp. Teil dieser Arbeit.

lassen. Er enthält im Gegensatz zum Äther-Extrakt kein Drevogenin A, dafür relativ grosse Mengen der Drevogenine D und P, welche im Äther-Extrakt nicht gefunden wurden, sowie eine kleine Menge Drevogenin B. Eine gute Trennung zwischen Zuckern und Drevogenin D konnte nur durch Kristallisation des letzteren und Chromatographie der Mutterlaugen, nicht aber durch fraktioniertes Ausschütteln erzielt werden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,02 Torr und 60–70° getrocknet, zur Elementaranalyse bei der angegebenen Temperatur und Zeit bei 0,01 Torr über P_2O_5 . Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen im angegebenen Lösungsmittel, Waschen mit 2N HCl, Wasser, 10-proz. $KHCO_3$ -Lsg. und 2mal Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen. Die Adsorptions-Chromatographien wurden nach DUNCAN [8] an Kieselgel (SiO_2 «MERCK», Korngrösse 0,05–0,20 mm) durchgeführt. Dünnschicht-Chromatographie (Dchr) auf Rillenplatten [9] mit Kieselgel G nach STAHL [10]. Entwickeln der Substanzfleckchen durch Besprühen mit 10-proz. *p*-Toluolsulfonsäure-Lsg. in Alkohol und Erwärmen auf ca. 110°. Papier-Chromatographie (Pchr) auf Papier WHATMAN Nr. 1 nach absteigender Methode [11]. Sichtbarmachung der Zucker mit Vanillin-Perchlorsäure [12] und der Genine mit 22-proz. $SbCl_3$ in Chf [13].

Ausführung der Xanthidrol-Reaktion [14], der FEIGL-Reaktion [15], des Na_2O_4 -Benzidin-Tests [16] und der Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 [17] nach früherer Literatur.

Abkürzungen: Ac_2O = Acetanhydrid, $AcOH$ = Eisessig, Ae = Äther, Alk = Alkohol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Eg = Essigester, iPr = Isopropanol, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, Pe = Petroläther, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser.

Untersuchung des *Chf*-Extraktes aus *Dregea volubilis*. – Der von WINKLER & REICHSTEIN [1] erhaltene Extrakt zeigte im Dchr, System $Chf-Me-(9:1)$, 8 Flecke, von denen 2 gleiche Laufstrecke zeigten wie ein Drevosid-D-Präparat von WINKLER & REICHSTEIN [1]. Das früher erhaltene Drevosid-C-Präparat zeigte im Dchr hauptsächlich 2 Flecke mit einer grösseren Laufstrecke als der Hauptteil des *Chf*-Extraktes.

Milde saure Hydrolyse des *Chf*-Extraktes. 10 g *Chf*-Extrakt wurden nach früherer Vorschrift [18] [1] in 200 ml Me gelöst, mit 200 ml 0,1N H_2SO_4 versetzt und 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurden 250 ml W zugegeben, das Me im Vakuum entfernt und dann 30 Min. bei 60° nachhydrolysiert. Die wässrige Phase wurde nach dem Abkühlen nacheinander 4mal mit je 600 ml Chf und 6mal mit je 600 ml $Chf-Alk-(2:1)$ ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung der organischen Phasen verblieben:

a) *Chf-Extrakt*: 3,47 g gelbbrauner Sirup, nach Dchr (Laufmittel $Chf-Me-(9:1)$) mindestens 8 Bestandteile. Xanthidrol-Reaktion: positiv; FEIGL-Test: negativ.

b) *Chf-Alk-(2:1)-Extrakt*: 5,50 g braugelber Schaum, nach Dchr (Fließmittel $Chf-Me-(9:1)$) mindestens 7 Bestandteile. Xanthidrol-Reaktion: positiv; FEIGL-Test: negativ.

Ein Teil der sauren wässrigen Zucker-Lsg. (ca. 1/5) wurde mit frisch hergestelltem $BaCO_3$ neutralisiert, durch ein mit $BaCO_3$ gedichtetes Filter filtriert und nach Zugabe einer Spur $BaCO_3$ im Vakuum vollends eingedampft. Danach wurde mit An aufgenommen, mit der 5fachen Menge abs. Ae versetzt, filtriert und eingedampft. Es verblieben 230 mg farbloser schaumiger Sirup. Dieser wurde im Dchr und im Pchr in 3 Systemen ($To-Bu-(4:1)/W$, vgl. Fig. 2 und 5; $To-Mek-(1:1)/W$, vgl. Fig. 3 und 6; $Chf-Mek-(3:2)/W$) untersucht. Die beste Trennung wurde im Pchr erzielt und ergab folgendes Resultat bei Entwicklung mit Vanillin-Perchlorsäure: 6 schwache Flecke, schneller als Cymarose; Cymarose (stark), Olcandrose (mittel), Zucker U1 aus *Asclepias lilacina* (stark), Pachybiosc⁴) (stark), Digitoxose (stark) und ein vermutlich neuer Zucker (= W) (evtl. Biose), der ca. halb so schnell wie Digitoxose lief und mit keinem der 3 anderen Isomeren von Digitoxose und auch nicht mit dem Zucker U5 aus *Asclepias lilacina* [4] identisch war. – Bei Entwicklung mit $SbCl_3$ konnte im Pchr (vgl. Fig. 4) Drevogenin D (ca. 25%) nachgewiesen werden.

Trennung des Chf-Extraktes der milden sauren Hydrolyse. Dieser Extrakt (3,47 g) zeigte im Dchr (Fließmittel Chf-Me-(95:5)) die 9 Flecke E, F, G, H, B, M, N, O und P (vgl. Fig. 1). Er wurde mit dem analogen Extrakt einer Vorprobe (0,42 g) vereinigt (total 3,89 g) und an 1,2 kg SiO₂ chromatographiert; Fraktionen zu je 200 ml pro 3–4 Std. (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. *Chromatographie von 3,89 g Chf-Extrakt der milden sauren Hydrolyse*

Fr. Nr.	Laufmittel	Menge in mg	Eindampfrückstand Habitus	Flecke im Dchr (vgl. Fig. 1)
1–10	Chf	60	gelbes Öl	
11–25	Chf-Me-(98:2)			
26–27	Chf-Me-(98:2)	29	rotbraunes Öl	
28–33	Chf-Me-(98:2)	264	farbl. Öl	E
34–38	Chf-Me-(98:2)	95	farblos, krist.	wenig E; F
39–43	Chf-Me-(96:4)	160	farbl. Sirup	F
44–49	Chf-Me-(96:4)	101	farbl. Sirup	F; G; H
50–52	Chf-Me-(96:4)	950	farbl. Sirup	wenig G; H; wenig B
53–60	Chf-Me-(96:4)	464	gelblicher Schaum	B; M; N; wenig P
61–69	Chf-Me-(96:4)	284	farbl. Schaum	M; N; P
70–73	Chf-Me-(94:6)	65	farbl. Glas	M; N; P
74–81	Chf-Me-(90:10)	120	farbl. Glas	M; N; P
82–88	Chf-Me-(90:10)	1036	farbl. Glas	wenig O; P
89–110	Chf-Me-(90:10)	208	farbl. Glas	P; D
Total		3836 mg		

Kristallisation der Fraktionen aus Tabelle 2. Fr. 50 (181 mg) gab aus Ac-Pe 90 mg gelbliche Nadeln, nach Umkristallisation 66 mg gelbliche Nadeln vom Smp. 95–118°. Nach Dchr fast reines H.

Fr. 51 (532 mg) gab aus Ae-Pe 344 mg gelbe Nadeln, nach Umkristallisation 165 mg fast reines H in gelblichen Nadeln, Smp. 107–120°.

Fr. 53–60 (464 mg) gaben aus An 63 mg reines B in farblosen Nadeln vom Smp. 223–237° (Zers.).

Fr. 82–88 (1036 mg) gaben aus Me-Ae 174 mg farblose Nadeln vom Smp. 125–130°, nach Umkristallisation 94 mg reines P vom Doppel-Smp. 120–130°/213–218°.

Die Mutterlaugen von P (862 mg) wurden erneut in 3 Portionen chromatographiert. Die 1. Portion (182 mg) wurde an 60 g SiO₂ mit Laufmittel Eg chromatographiert und ergab neben 11 mg O 69 mg reines P. Die 2. Portion (400 mg), an 145 g SiO₂ mit Laufmittel Chf-iPr-(80:20) chromatographiert, ergab neben 28 mg O 220 mg reines P. Die 3. Portion (280 mg) wurde an 100 g SiO₂ mit Laufmittel Chf-iPr-(80:20) chromatographiert. Fraktionen zu je 15 ml/30 Min. (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3. *Chromatographie von 280 mg Mutterlauge der Fr. 82–88*

Fr. Nr.	Menge in mg	Eindampfrückstand Habitus	Flecke im Dchr (Chf-iPr-(80:20))
1–6	4	braunes Öl	
7	1	braunes Öl	
8	6	hellgelbes Öl	O
9–10	42	hellgelber Schaum	O; unbekannt
11	24	farbl. Schaum	O; unbekannt; P
12	42	farbl. Schaum	wenig unbekannt; P
13–22	127	farbl. Schaum	P

Fr. 8 gab aus Me-Ae wenig O in farblosen Schuppen, Smp. 204–218°. Nicht weiter untersucht.

Fr. 13–22 ergaben aus An 85 mg farblose Nadeln, Smp. 175–182°, nach Pchr, System To-Bu-(4:1)/W, reines P.

Trennung des Chf-Alk-(2:1)-Extraktes der milden sauren Hydrolyse. Dieser Extrakt zeigte im Dchr (vgl. Fig. 1) die 7 Flecke R, S, T, U, V, P und D. Im Pchr konnten in den Systemen To-Bu-(4:1)/W und To-Mek-(1:1)/W noch die Zucker: Cymarose, wenig Oleandrose, U1 aus *Asclepias lilacina* und Pachybiose nachgewiesen werden. Aus dem rohen Extrakt (5,50 g) kristallisierten aus Me-Ae 1,959 g hellgelbe Drusen vom Smp. 200–210°, nach Dchr hauptsächlich D mit wenig P. Nach 2maliger Umkristallisation aus Me-Ae 1034 mg reines Drevogenin D vom Smp. 227–230°. Die Mutterlauge (4,3 g) wurden an 2 kg SiO₂ chromatographiert; Fraktionen zu je 400 ml pro 4 Std. (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4. *Chromatographie von 4,3 g Mutterlauge des Chf-Alk-(2:1)-Extraktes der milden sauren Hydrolyse*

Fr. Nr.	Laufmittel	Eindampfrückstand Menge in mg	Habitus	Flecke im Dchr (vgl. Fig. 1)
1–9	Chf-Me-(96:4)	300	gelbes Öl	nicht untersucht
10–15	Chf-Me-(94:6)			
16–19	Chf-Me-(92:8)			
20	Chf-Me-(92:8)	47	gelbes Öl	R; S
21	Chf-Me-(92:8)	38	gelbes Öl	S; T
22	Chf-Me-(92:8)	140	gelb, krist.	T
23–24	Chf-Me-(92:8)	532	gelbes Öl	wenig T; U
25–28	Chf-Me-(92:8)	521	farbl. Sirup	U; V
29	Chf-Me-(92:8)	204	farbl. Sirup	V
30–36	Chf-Me-(92:8)	822	farbl. Schaum	V; wenig P
37–41	Chf-Me-(92:8)	100	farbl. Sirup	V; P; D
42	Chf-Me-(92:8)	58	farbl. Sirup	wenig P; D
43–44	Chf-Me-(88:12)	111	farbl. Schaum	wenig P; D
45–55	Chf-Me-(80:20)	1190	farbl. Schaum	D
Total		4063 mg		

Kristallisation der Fraktionen aus Tabelle 4. Fr. 22 (140 mg) gab aus An 45 mg T in farblosen Nadeln, Smp. 208–213°; nach Dchr rein.

Fr. 23 (460 mg): ca. 100 mg wurden bei 0,02 Torr und 60° destilliert, anschliessend aus abs. Ae kristallisiert; sie gaben 15 mg U in farblosen flachen Stäbchen vom Smp. 72–90°; nach Dchr rein.

Fr. 29 (204 mg) gab aus An-Ae 88 mg farblose Nadeln, Smp. 94–105°; nach Dchr reines V.

Fr. 31–39 (766 mg) ergaben bei 6mal Ausschütteln mit W 30 mg gelben Schaum als Chf-Extrakt (nach Dchr reines P), 225 mg farblosen Schaum als Chf-Alk-(4:1)-Extrakt (nach Dchr ca. 1/3 V, wenig Unbekanntes und viel P). Aus Me-Ae kristallisierten 32 mg farblose Nadeln aus den vereinigten Fraktionen, Smp. 125–130°; nach Dchr fast reines P.

Fr. 48–52 (645 mg) gaben aus An 223 mg D in farblosen massiven Prismen vom Smp. 229–231°; nach Dchr reines Drevogenin D.

Beschreibung der isolierten Substanzen. – *H* = (+)-Methyl-pachybiosid (Präp. HHS 5)^{b)}.

Nach Sublimation bei 0,03 Torr und 100° Kristalle vom Smp. 120–122°. Umkristallisation aus Ae-Pe gab farblose Nadeln vom Smp. 123–125°, $[\alpha]_D^{27} = +75,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,25$ in Me). Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal wie oben sublimiert.

C₁₅H₂₈O₈ (336,37) Ber. C 53,56 H 8,39 3OCH₃ 27,69% Gef. C 53,31 H 8,44 OCH₃ 27,73%

Nach Smp., Misch-Smp., Pchr (Fließmittel Be-Mek-Cy-(1:1:1)/W, Laufzeit 2½ Std.), Drehwert und IR.-Spektrum⁸⁾ identisch mit authentischem Präparat von (+)-Methyl-pachybiosid [6]. Xanthhydrol-Reaktion: positiv; NaJ₄-Benzidin-Test: negativ.

Milde saure Hydrolyse von (+)-Methyl-pachybiosid. 30 mg Präp. HHS 5 wurden mit 3 ml 0,05N H₂SO₄ 1 Std. auf 60° erhitzt, dann mit frischem BaCO₃ neutralisiert, durch ein mit BaCO₃

^{b)} Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER-Zweistrahlgitter-Spektrophotometer, Modell 125.

gedichtetes Filter filtriert und nach Zugabe einer Spur BaCO_3 im Vakuum eingedampft. Den sirupösen Rückstand mit An aufgenommen, filtriert und eingedampft. Der bei 0,04 Torr und 125° destillierte Rückstand ergab 28 mg farblosen Sirup. Aus An-Ae-Pe kristallisierten 15 mg farblose Drusen vom Smp. $152\text{--}161^\circ$, nach Umkristallisation 11 mg farblose Nadeln, Smp. $154\text{--}162^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -11,5^\circ \pm 3^\circ$ (nach 5 Min.) und $-13,2^\circ \pm 3^\circ$ nach 30 Min. (Endwert, $c = 0,73$ in W). Nach Smp., Misch-Smp., Drehwert und Pchr identisch mit authentischer *Pachybiose* [6]⁴).

B = Drevogenin B (Präp. HHS 6). Aus An farblose Nadeln vom Smp. $224\text{--}242^\circ$ (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +51,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,75$ in Me). Nach Smp., Misch-Smp., IR.-Spektrum⁹) und Laufstrecke im Dchr identisch mit früherem Präparat [1]. Weitere Angaben vgl. [3].

O (Präparat HHS 71). Aus Me-Ae farblose Schuppen vom Smp. $204\text{--}218^\circ$; nicht weiter untersucht.

P = Drevogenin P (Präp. HHS 9). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Doppel-Smp. $122\text{--}130^\circ/210\text{--}214^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +34,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,00$ in Me). Aus An wurden farblose massive Prismen vom Smp. $185\text{--}190^\circ$ erhalten, die nach Drehwert, Dchr (Chf-Me-(97:3)) und Pchr (To-Bu-(4:1)/W) und Färbung mit konz. H_2SO_4 mit den aus Me-Ae erhaltenen Kristallen identisch waren. Weitere Angaben vgl. [3].

D = Drevogenin D (Präp. HHS 4). Aus An-Ae farblose Prismen vom Smp. $227\text{--}230^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = -10,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,99$ in Me). Nach Smp., Misch-Smp., IR.-Spektrum⁹) und Laufstrecke im Dchr identisch mit früherem Präparat [1]. Weitere Angaben vgl. [3].

T (Präp. HHS 73). Aus An-Ae farblose Nadeln vom Smp. $209\text{--}213^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{30} = +120,5^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +126,0^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +143,1^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +236,3^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +280,0^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{30} = +358,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,761$ in Me)⁹). Struktur unbekannt.

U = D-Cymarose (Präp. HHS 70). Aus Ae farblose flache Stäbchen vom Smp. $72\text{--}90^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +51,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,72$ in W). Nach Smp., Misch-Smp., Drehwert und Laufstrecke im Dchr und Pchr identisch mit D-Cymarose.

V = Biose U1 aus Asclepias lilacina [4] (*Präp. HHS 72*). Aus An-Ae farblose Nadeln vom Smp. $104\text{--}109^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{30} = +31,1^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +32,1^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35,2^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +58,2^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +68,3^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +90,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,497$ in W)⁹). Nach Smp., Misch-Smp., Drehwert und Laufstrecke im Pchr identisch mit U1 aus *Asclepias lilacina* [4].

Die Mikroanalyse wurde von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

SUMMARY

A total of fifteen substances were identified through thin-layer chromatography, after mild acid hydrolysis of the chloroform extract from the seeds of *Dregea volubilis* (L.) BENTH. ex HOOK. Of these fifteen substances, eight (B, D, P, O; U, V, H and T) were isolated in crystalline form. Two of these were identical with the known genins drevogenin B (B) and drevogenin D (D). Drevogenin P (P) and the unknown substance O (probably a genin) were isolated for the first time. U proved to be identical with D-cymarose, V with the biose U1 obtained from *Asclepias lilacina*, and H with (+)-methyl-pachybioside. T was not investigated (probably a sugar derivative).

Apart from D-cymarose and U 1, a total of four other sugars were identified through paper chromatography, namely oleandrose, pachybiose, digitoxose, and the unknown sugar W.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

⁹) Wir danken Frl. Dr. R. REUBKE und Herrn P. BADER, Anal. Laborat. der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens für die Bestimmung dieser Drehung. Dazu diente ein CARL ZEISS Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0,005°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. WINKLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 721 (1954).
 [2] U. EPPENBERGER, W. VETTER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1505 (1966).
 [3] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **48**, 857 (1965).
 [4] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.*, in Vorbereitung.
 [5] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).
 [6] K. A. JÄGGI, Diss. Basel 1963.
 [7] A. F. KRASSO & EK. WEISS, *Helv.* **49**, 1113 (1966).
 [8] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
 [9] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* **18**, 292 (1962).
 [10] «Dünnschichtchromatographie», herausgegeben von E. STAHL (Springer-Verlag, Berlin 1962); K. RANDERATH, «Dünnschicht-Chromatographie», Verlag Chemie, Weinheim 1962.
 [11] E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 680 (1954); O. RENKONEN & O. SCHINDLER, *Helv.* **39**, 1490 (1956).
 [12] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).
 [13] R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **34**, 2278 (1951).
 [14] M. M. PESEZ, *Ann. pharmaceut. franç.* **10**, 104 (1952).
 [15] F. FEIGL, «Spot Tests in Organic Analysis», 6th ed., Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1960, p. 426.
 [16] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); H. T. GORDON, W. THORNBURG & L. N. WERUM, *ibid.* **28**, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
 [17] J. V. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **31**, 883 (1948).
 [18] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949).

187. Die Struktur der Drevogenine. 2. Mitteilung¹⁾²⁾

Struktur von Drevogenin P

Glykoside und Aglykone, 278. Mitteilung³⁾

von H. H. Sauer, Ek. Weiss und T. Reichstein

(16. V. 66)

Vor kurzem wurde über die Struktur der Drevogenine A, B, D und P berichtet [1]. Diese Stoffe liessen sich durch einfache chemische Reaktionen eindeutig miteinander verknüpfen. Auf Grund solcher Reaktionen (Verseifungen, Acetylierungen, Reduktionen und Oxydationen mit Perjodat sowie mit CrO₃) in Kombination mit physikalischen Daten (UV-, IR-, NMR- und Massenspektren sowie ORD.) wurden die hypothetischen Formeln 1-4 aufgestellt, wonach es sich um 3 β , 11 ξ , 12 β , 14 β -Tetrahydroxy- Δ^5 -pregnen-Derivate handelt, die an C-20 noch eine HO- oder Oxo-Gruppe tragen. Die räumliche Stellung der HO-Gruppe an C-11 wurde nicht sicher abgeklärt; auf Grund der schweren Veresterbarkeit wurde vermutet, dass sie 11 β -Stellung einnimmt. Es fehlte aber vor allem ein sicherer Beweis für die ganze vorgeschlagene Grundstruktur 1-4.

Fast gleichzeitig haben TSCHESCHE und Mitarb. [3] [4] über Kondurangenin A berichtet, das nach alkalischer Verseifung zwei Tetrahydroxyketone lieferte, denen

¹⁾ Auszug aus Diss. H. H. SAUER, Basel 1966.

²⁾ 1. Mitteilung vgl. SAUER *et al.* [1].

³⁾ 277. Mitteilung: [2].