

12. Die Pregnanderivate der Samen von *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. (*Asclepiadaceae*). I. Isolierungen¹⁾

Glykoside und Aglykone, 304. Mitteilung²⁾

VON **Ajay S. Bhatnagar, H. Kaufmann, W. Stöcklin** und **T. Reichstein**

Institut für organische Chemie der Universität Basel

(29. XI. 67)

Summary. The seeds of *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. are very rich in glycosides. These consist of a complicated mixture of ester glycosides, cardenolides are absent. All these glycosides are derived from only the two known pregnane derivatives drevogenin P and drevogenin D. In the glycosides the latter are esterified with different acids (acetic, isovaleric, α -hydroxyisovaleric and tiglic acid) and glycosidically linked to different 2-deoxy-sugars which in part carry 3-O-methyl-6-deoxy-D-allose and terminal D-glucose. After mild acidic hydrolysis 5 crystalline sugars and 6 crystalline aglycones could be isolated. The sugars were identified as D-cymarose, asclepobiose, pachybiose, drebyssobiose and «sugar T» (formerly found in *Dregea volubilis*). The following aglycones were obtained: drevogenin A, drevogenin B, and four new compounds called drebyssogenin F, G, J and K. The latter was a mixture of two components (K1 and K2). From the original mixture four genuine glycosides could be isolated (the drebyssosides 1, 2, 3 and 4). Of these the drebyssosides 1 and 3 were obtained crystalline, drebyssoside 2 in amorphous but pure form and drebyssoside 4 as a mixture of mainly two closely related components. The probable structures of the new substances (drebyssobiose, sugar T, the four drebyssogenins and the four drebyssosides) are reported in the following publication.

1. Einleitung. – *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. ist eine im tropischen Afrika heimische Pflanze; über Verbreitung und Synonymie vgl. BULLOCK [2]. Auf Grund einer orientierenden Prüfung [3] enthalten die Wurzeln, Stengel, Blätter und Samen der Pflanze keine Alkaloide, aber reichliche Mengen von Glykosiden, die sich von 2-Desoxyzuckern ableiten; es sind jedoch keine Cardenolide anwesend. Über weitere chemische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. Im Rahmen einer systematischen Prüfung verschiedener Asclepiadaceen beschreiben wir hier die Analyse der Samen.

2. Beschaffung des Ausgangsmaterials³⁾. – Total erhielten wir die folgenden Proben:

- a) 1,45 kg getrocknete Wurzeln (erhalten 29. IX. 1957);
- b) 4,0 kg getrocknete Blätter und dünne Zweige (erhalten 29. IX. 1957);
- c) 0,67 kg dickere Stämme und Zweige, getrocknet (erhalten 29. IX. 1957);
- d) 2,25 kg reife Samen (21. X. 1960);
- e) eine ganze Frucht (25,4 g) in Alkohol (Brief vom 17. IX. 1960).

¹⁾ Auszug aus der Dissertation AJAY S. BHATNAGAR, Basel 1967.

²⁾ 303. Mitt.: K. JÄGGI *et al.* [1].

³⁾ Wir danken Herrn Dr. I. B. POLE EVANS bestens für die Beschaffung dieses Pflanzenmaterials.

Ferner erhielten wir von der *F. complicata* BULLOCK [2a] die folgenden Proben:

- f) ca. 450 g (1 lb) Samen (erhalten 21. X. 1960);
- g) ca. 450 g (1 lb) «crushed follicles» (erhalten 21. X. 1960);
- h) eine ganze Frucht in Alkohol (Brief vom 26. V. 1957);
eine ganze Frucht (17,5 g) in Alkohol (Brief vom 17. IX. 1960).

Alle Proben wurden in der Umgebung von Umtali gesammelt und erreichten uns in ausgezeichnetem Zustand. Fig. 1 zeigt einen Zweig mit reifer Frucht. Für die folgende Analyse dienten die Samen der Probe d).

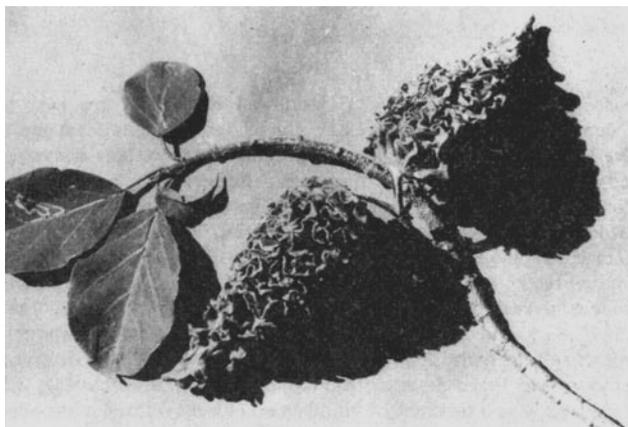


Fig. 1. *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. Zweig mit zwei reifen Früchten

Entspr. Herbarmuster POLE-EVANS Nr. 5950, perennial evergreen climber in forests. Xmas Pass, Umtali, 3500 ft (Süd-Rhodesien), 14. VI. 1960

3. Extraktion der Samen und Vortrennung der Extrakte. – Die Samen wurden gemahlen und mit Petroläther entfettet. Anschliessend wurde je eine Probe direkt und eine zweite nach Weichen mit Wasser (Fermentierung) in üblicher Weise [4] (aber ohne Reinigung mit $Pb(OH)_2$) verarbeitet. Dabei wird durch fraktioniertes Ausschüteln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine grobe Vortrennung in 5 Extrakte stark verschiedener Polarität erreicht. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, findet beim Weichen mit Wasser ein teilweiser fermentativer Abbau (vermutlich Abspaltung von D-Glucose) statt, da die wenig polaren Anteile (Ae-Extrakt) auf Kosten der stärker polaren Anteile (Chf- und Chf-Alk-Extrakte) zunehmen. Auf Grund der Farbreaktionen (vgl. Tab. 1) enthalten die Samen, in Übereinstimmung mit früheren Befunden [3], erhebliche Mengen von Glykosiden, die sich jetzt als Esterglykoside von Pregnanderivaten erwiesen haben. Sie waren reich an 2-Desoxyzuckern, aber frei von Cardenoliden. Versuche zur Kontrolle durch Papierchromatographie (PC) war in diesem Stadium praktisch unmöglich, besser war Dünnschichtchromatographie (DC). Die Hauptmenge der Samen wurde mit Fermentierung verarbeitet. Weiter untersucht wurde vor allem der Ätherextrakt, orientierend untersucht wurde auch der Chf-Extrakt. Die stärker polaren Anteile (Chf-Alk-Extrakte) wurden bisher nicht untersucht.

4. Untersuchung des Ätherextraktes. – Die Untersuchung dieses Glykosidgemisches geschah nach drei Methoden. Zunächst wurde versucht, einen Teil des Gemisches

Tabelle 1. Ausbeuten an Rohextrakten

Art des Extraktes ⁴⁾	Vorversuch 1 ohne Fermentierung 62,5 g Samen			Vorversuch 2 mit Fermentierung 37,5 g Samen			Hauptversuch mit Fermentierung 700 g Samen		
	Menge			Menge			Menge		
	in mg	in %		in mg	in %		in mg	in %	
Pe-	12500	20	-	7500	20	-	157000	22,5	-
Ac-	1806	3,6	-	2294	7,8	-	45850	6,77	-
Chf-	2880	5,6	-	899	2,9	-	11540	1,75	-
Chf-Alk-(2:1)-	288	0,56	-	88	0,29	-	1875	0,27	-
Chf-Alk-(3:2)-	121	0,22	-	126	0,42	-	3288	0,47	-
			K ₃ Fe(CN) ₆ -FeCl ₃ [5] ⁵⁾			K ₃ Fe(CN) ₆ -FeCl ₃			K ₃ Fe(CN) ₆ -FeCl ₃
			SbCl ₃ [6] ⁶⁾			SbCl ₃			SbCl ₃
			Xanthydrol [7] ⁷⁾			Xanthydrol			Xanthydrol
			Kedde [8] ⁸⁾			Kedde			Kedde

⁴⁾ Abkürzungen vgl. Einleitung Exp. Teil.

⁵⁾ Dieses Reagens gibt mit den meisten Phenolen eine dunkelblaue Färbung. Empfindlichkeit beim Tüpfeln auf Papier ca. 0,001 mg.

⁶⁾ Unspezifisches Reagens. Gibt mit 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden eine blaugraue Färbung. Mehr oder weniger starke Färbungen geben auch mehrfach hydroxylierte oder ungesättigte Steroide.

⁷⁾ Dieses Reagens gibt mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden eine rote Färbung. Empfindlichkeit bei Ausführung in kleinem Reagensglas oder Glühröhr ca. 0,005 mg.

⁸⁾ Dieses Reagens gibt mit allen Butenoliden eine violette Färbung, Empfindlichkeit bei direktem Tüpfeln auf Papier ca. 0,002 mg.

direkt zu trennen, was teilweise gelang. Es erwies sich aber als unmöglich, aus dem Gemisch in nützlicher Zeit wirklich die meisten Komponenten abzutrennen. Um trotzdem einen Überblick über die Zusammensetzung zu erhalten, wurde eine weitere grössere Probe zunächst einer milden sauren Hydrolyse unterworfen, worauf sich die erhaltenen Genine sowie die Zucker gut trennen liessen. – Schliesslich wurde auch noch ein Teil des rohen Genin-Gemisches energisch alkalisch verseift, worauf die entstandenen Desacylgenine präparativ getrennt und die Säuren durch Gas-Chromatographie untersucht wurden.

4.1. *Direkte Trennung.* 9,86 g Glykosidgemisch wurden in zwei Portionen zuerst an SiO_2 chromatographiert, worauf sich bereits ein krist. Stoff (Drebyssosid-1) isolieren liess. Daneben wurde noch amorphes Material erhalten, das im DC nur einen Fleck zeigte, das aber im PC (vgl. Fig. 2) vier Flecke (Dreb-1 bis -4) lieferte. Dieses Gemisch wurde einer Verteilungschromatographie (System: Benzol-Cyclohexan-(1:1)) an Monomethylformamid auf Cellulose unterworfen. Hierauf liessen sich eine zusätzliche Menge krist. Drebyssosid-1 und amorphes, aber papierchromatographisch reines

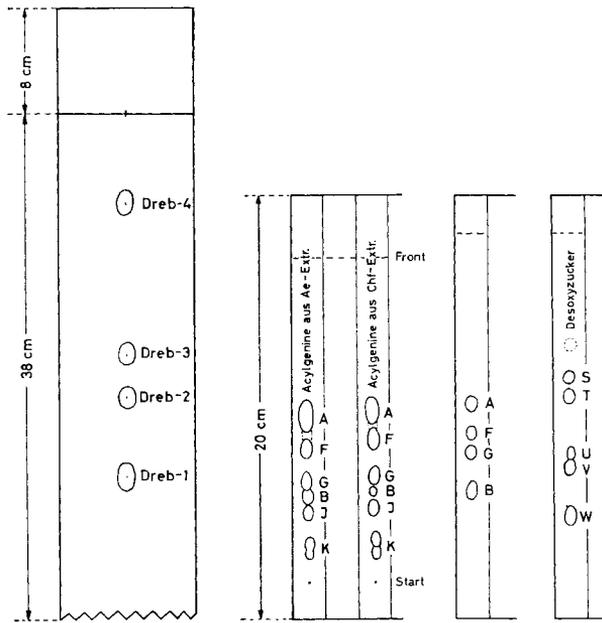


Fig. 2

Be-Cy-(2:1)/
Mmf⁴⁾⁹⁾
9 $\frac{1}{4}$ Std.

Fig. 3

Chf-Me-(93:7)⁴⁾¹⁰⁾
60 Min.

Fig. 4

Eg⁴⁾¹⁰⁾
60 Min.

Fig. 5

Chf-iPr-(9:1)⁴⁾¹⁰⁾
3mal Front
(3mal 45 Min.)

Fig. 2-5 sind Beispiele für PC (Fig. 2) und DC (Fig. 3-5), alle schematisiert, aber massgetreu
Ausführung siehe Einleitung zum Exp. Teil

⁹⁾ Sichtbarmachung der Flecke durch Besprühen mit SbCl_3 in Chf und Erwärmen auf ca. 110° [6].

¹⁰⁾ Sichtbarmachung der Flecke durch Besprühen mit *p*-Toluolsulfonsäure (20% in Alk) und Erwärmen auf 110° .

Drebyssosid-4 (Dreb-4) abtrennen, das sich inzwischen als Gemisch erwiesen hat. Ausserdem wurde ein binäres Gemisch der Drebyssoside-2 und -3 erhalten. Das letztere konnte durch Chromatographie an AgNO_3 auf SiO_2 [9] getrennt werden. Drebyssosid-2 wurde als amorphes Produkt und Drebyssosid-3 in Kristallen erhalten. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle 2.

Tabelle 2. Ausbeuten an Glykosiden aus 9,86 g Ätherextrakt

Bezeichnung	Ausbeuten in mg			$[\alpha]_D$ in Methanol	Habitus
	roh	in Kristallen	Smp.		
Drebyssosid-1	486	150	141–143°	+ 24,9° ± 2°	farblose Nadeln
Drebyssosid-2	54	–	–	+ 28,0° ± 2°	farbloses Glas
Drebyssosid-3	44	34	125–129,5°	+ 17,1° ± 3°	farblose Körner
Drebyssosid-4	107	–	–	+ 29,4° ± 2°	farbloses Glas, erwies sich als Gemisch von 2–3 Stoffen

Über die Versuche zur Strukturabklärung wird in folgender Mitteilung [10] berichtet.

4.2. *Milde saure Hydrolyse des Ätherextraktes.* In einem Vorversuch wurden 1,984 g Ätherextrakt nach früherer Vorschrift [11] mild sauer hydrolysiert¹¹⁾. Beim fraktionierten Ausschütteln wurden die in Tab. 3 genannten Ausbeuten erhalten.

Tabelle 3. Rohe Spaltstücke aus milder saurer Hydrolyse von 1,984 g Ae-Extrakt

Bezeichnung	Ausgeschüttelt mit	Menge in mg	in %	Xanthhydrol-Probe	Vorwiegend anwesende Stoffe
Ae-SH	Ae	804,6	40,4	±	Acylgenine
Chf-SH	Chf	67,5	3,5	+	Acylgenine
Chf-Alk-(2:1)-SH	Chf-Alk-(2:1)	79,9	4,0	++	Zucker
Aus Wasserphase		514,0	26,0	++	Zucker
		1466,0	74		

Im Hauptversuch wurde eine grössere Probe (10,8 g) analog hydrolysiert. Hier wurde nur mit Chf ausgeschüttelt; erhalten wurden: 6,22 g = 57,6% Chf-löslicher Anteil = rohe Genine; 3,9 g = 36,1% Material aus Wasserphase = rohe Zucker. Beide Anteile wurden anschliessend getrennt.

4.2.1. *Trennung der Acylgenine.* Dieses Material konnte durch Chromatographie an SiO_2 weitgehend getrennt werden. Es liessen sich hierbei auf DC insgesamt 6 Stoffe (A, F, G, B, J und K) nachweisen, von denen A, F und J in einheitlichen Kristallen isoliert werden konnten. Daneben wurde ein binäres Gemisch von G und B sowie ein Konzentrat von K erhalten, das im DC zwar nur einen Fleck gab, aber auf Grund der weiteren Prüfung (siehe unten) vermutlich doch noch ein Gemisch war. Das Gemisch von G und B wurde durch Chromatographie an viel feinem SiO_2 nach DUNCAN [12]

¹¹⁾ Unter diesen Bedingungen werden praktisch nur die glykosidischen Bindungen der 2-Desoxyzucker gespalten.

getrennt, wobei beide in reinen Kristallen erhalten werden konnten. Über die erhaltenen Ausbeuten orientiert Tabelle 4; die Strukturformeln werden in folgender Mitteilung [10] gegeben.

Tabelle 4. Ausbeuten an Acylgeninen aus 6,22 g rohem Gemisch

Fleck	Identifizierung bzw. Bezeichnung	bekannt	Ausbeute roh in mg	Kristalle Menge in mg	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol
A	Drevogenin A [13] [14]	+	2083	643 ¹²⁾	193–195° ¹³⁾	+ 46,2° ± 2° ¹³⁾
F	Drebyssogenin F	–	310	110	176–178°	+ 42,3° ± 2°
G	Drebyssogenin G	–	283	85	212–227°	+ 9,7° ± 2°
B	Drevogenin B [13]	+	69	37	225–238° (Zers.)	–
J	Drebyssogenin J	–	192	70	141–156°	+ 4,6° ± 2°
K	Drebyssogenin K	–	550		192–196° ¹⁴⁾	–

4.2.2. *Trennung der Zucker.* Durch PC, DC und Papierelektrophorese (teilweise nach präparativer Vortrennung) waren im rohen Zuckersirup 6 Stoffe (S, T, U, V, W und X) nachweisbar, davon X nur in Spuren. Durch präparative Chromatographie an SiO₂ liessen sich 5 dieser Stoffe in Kristallen isolieren; über die Ausbeuten orientiert Tabelle 5.

Tabelle 5. Ausbeuten bei der Trennung von 3,9 g Zuckersirup

Fleck	Stoff identifiziert, bzw. benannt als	Menge in mg		Smp.	$[\alpha]_D$ -Endwert in Wasser ¹⁵⁾
		roh	in Kristallen		
S	Zucker T aus <i>Dregea volubilis</i> [15] [10]	168	52	199–209°	+ 130,9° ± 2° (in Me)
T	D-Cymarose [16]	863	540	74– 80°	+ 47,8° ± 2°
U	Asclepobiose [17] [19]	246	147	103–106°	+ 32,9° ± 2°
V	Pachybiose [18] [19]	260	148	156–162°	– 8,8° ± 2°
W	Drebyssobiose [10], neu ¹⁶⁾	1036	430	108–110°	+ 25,8° ± 2°

Drebyssobiose ist ein neuer Zucker, vermutlich ein Disaccharid (Teilstruktur siehe folgende Mitteilung [10]), die vier anderen waren bekannt; alle fünf Zucker wurden als Bausteine von Glykosiden auch in den Samen von *Dregea volubilis* gefunden [15]. Bei der genannten Trennung wurden aus den 3,9 g Zuckersirup auch kleine Mengen von Konzentraten (ca. 10 mg) erhalten, in denen sich eindeutig Oleandrose (entspr. Fleck X) nachweisen liess, andere Zucker wurden nicht gefunden.

4.3. *Versiefung der Acylgenine.* Ein Teil (578 mg Präp. Ae-SH) der nach 4.2. erhaltenen rohen Geninge wurde durch Kochen mit 5-proz. KOH in Methanol energisch ver-

¹²⁾ Es zeigte sich später, dass dieses Präparat nicht ganz rein war. Ausser dem eigentlichen Drevogenin A enthielt es noch ca. 10–12% Drebyssogenin F. Ganz gleich verhielt sich auch das Drevogenin A aus *Dregea volubilis* (Präparate WINKLER [14] sowie SAUER [13]).

¹³⁾ Werte für das reine, von Drebyssogenin F befreite Präparat.

¹⁴⁾ Gallertiges Material, nach Ergebnis der Acetylierung sowie des Massenspektrums vermutlich Gemisch von K1 und K2.

¹⁵⁾ In keinem Falle wurde eine deutliche Mutarotation beobachtet.

¹⁶⁾ Derselbe Zucker kommt nach PC in kleiner Menge auch in den Samen von *Dregea volubilis* vor.

seift; die anfallenden Säuren wurden nur gas-chromatographisch untersucht, wobei sich Essigsäure, Isovaleriansäure und Tiglinsäure nachweisen liessen¹⁷⁾.

Die entstandenen Neutralteile wurden durch fraktioniertes Ausschütteln grob in zwei verschieden polare Anteile getrennt. Das weniger polare Material (122 mg, mit Chf ausgeschüttelt) zeigte im PC nur die Flecke von Drevogenin-P [13] [15] (schwach) und Isodrevogenin-P [13] [15] (stark). Auf eine Trennung wurde verzichtet, da es bekannt ist, dass sich diese zwei Stoffe durch Alkali ineinander umlagern [13]. Die stärker polaren Anteile (179 mg, ausgeschüttelt mit Chf-Alk-(2:1)) enthielten nach PC vor allem Drevogenin D [13] [15] neben wenig Isodrevogenin-P. Durch Trennung an

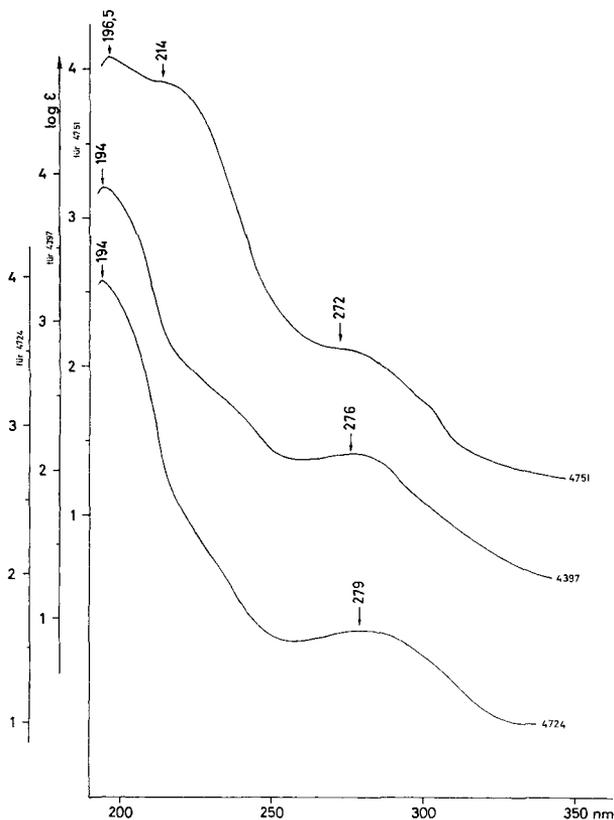


Fig. 6. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁸⁾

Kurve 4724 = Drebyssogenin F, $C_{28}H_{42}O_8$ (506,62), Präp. AB-8, Smp. 176–178°

Kurve 4397 = Drebyssosid-1, $C_{49}H_{78}O_{16}$, H_2O (941,13), Präp. AB-1, Smp. 141–143°

Kurve 4751 = Drebyssogenin K (= Gemisch von Drebyssogenin K1 und K2) $C_{26}H_{40}O_6$ (448) resp. $C_{26}H_{42}O_6$ (450), Präp. AB-11, Smp. 192–196°

¹⁷⁾ Auf Grund der Struktur des Drebyssogenins F [10] wäre auch die Bildung von α -Hydroxyisovaleriansäure zu erwarten, doch waren die benützten Bedingungen für den Nachweis dieser Säure ungeeignet.

¹⁸⁾ Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER, Spektrallabor unseres Instituts, auf einem BECKMAN-Spektralphotometer, Modell DK 2.

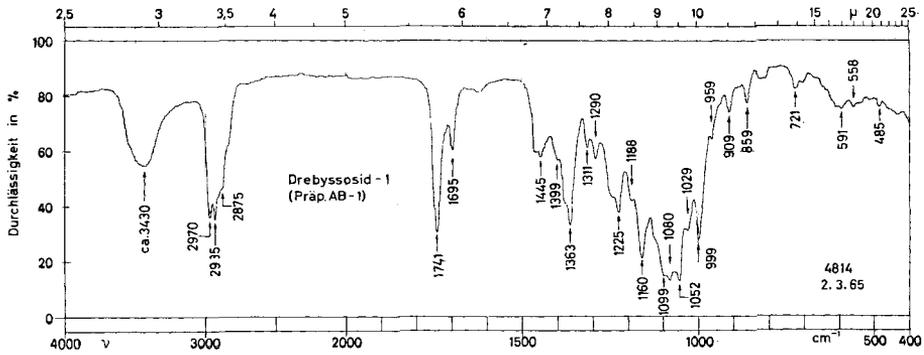


Fig. 7. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssosid-1 (Präp. AB-1), Smp. 141–143°, 0,75 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹⁾

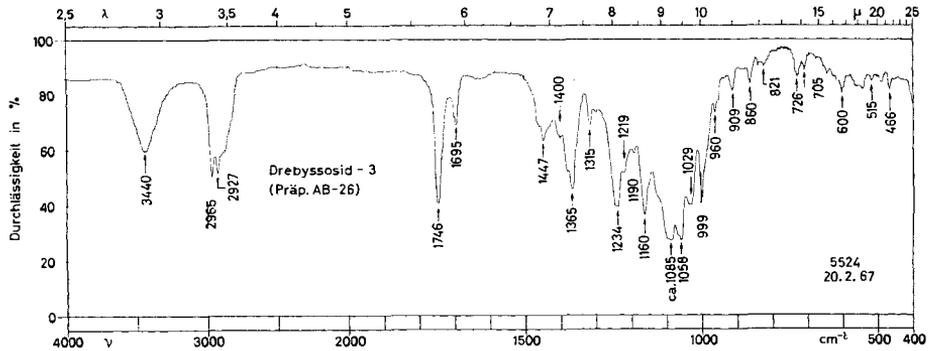


Fig. 8. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssosid-3 (Präp. AB-26), Smp. 125–129,5°, 0,78 mg fest in KBr¹⁹⁾

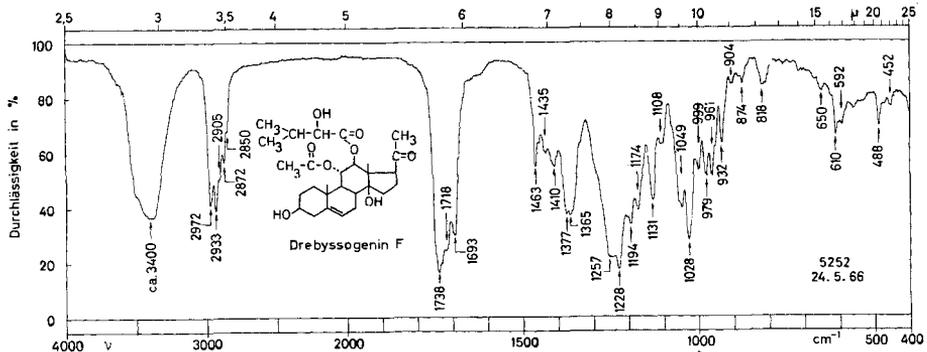


Fig. 9. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssogenin F (Präp. AB-8), Smp. 176–178°, 0,96 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹⁾

¹⁹⁾ Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER im Spektrollabor unseres Instituts auf einem PERKIN-ELMER-Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

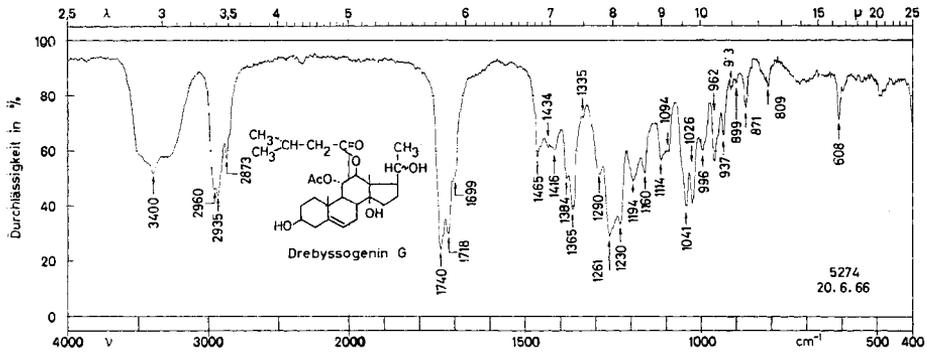


Fig. 10. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssogenin G (Präp. AB-12), Smp. 212–227°, 0,90 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹⁾

1740 cm⁻¹ Estergruppe frei, 1719 cm⁻¹ verm. Estergruppe verbrückt

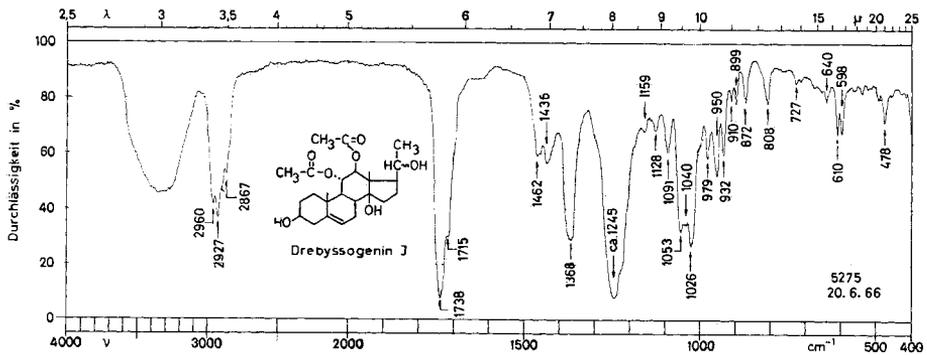


Fig. 11. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssogenin J (Präp. AB-10), Smp. 141–156°, 0,93 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹⁾

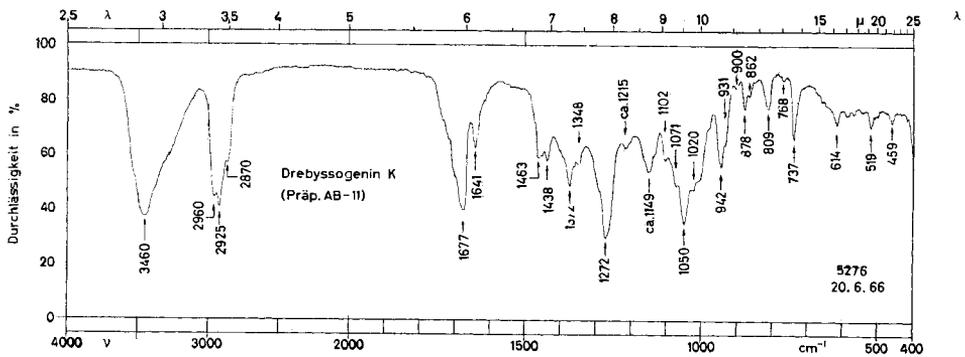


Fig. 12. IR.-Absorptionsspektrum von Drebyssogenin K (Präp. AB-11), Smp. 192–196°, 0,86 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹⁾

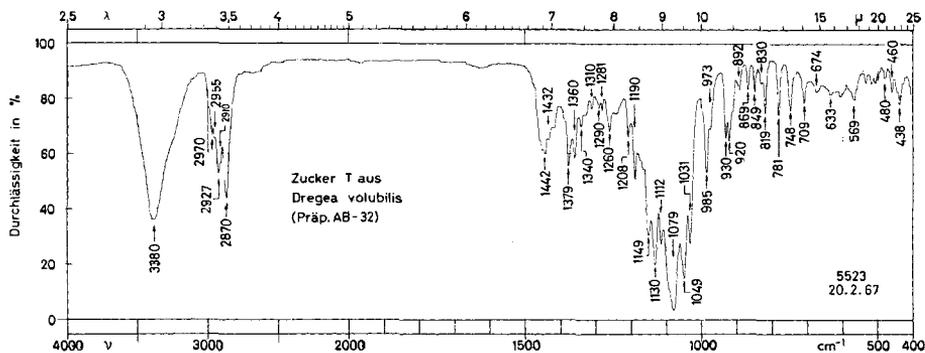


Fig. 13. IR-Absorptionsspektrum von Zucker T aus *Dregea volubilis* (Präp. AB-32), Smp. 199–209°, 0,67 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹)

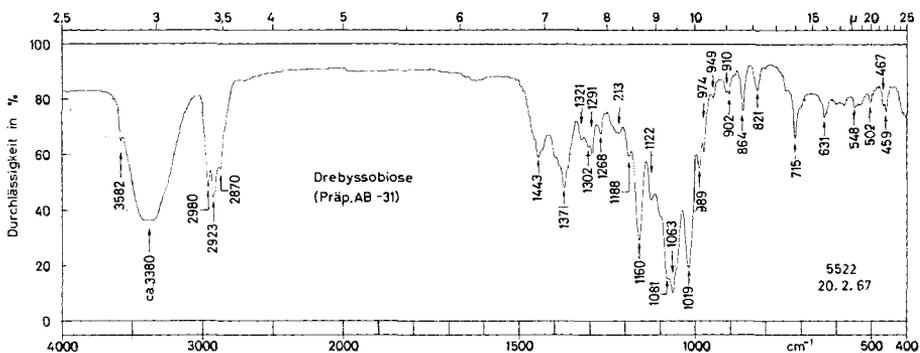


Fig. 14. IR-Absorptionsspektrum von Drebyssobiose (Präp. AB-31), Smp. 108–110°, 0,85 mg fest in ca. 300 mg KBr¹⁹)

viel SiO₂ nach DUNCAN [12] konnten diese zwei Stoffe daraus in reinen Kristallen isoliert werden. Unter der Annahme, dass Isodrevogenin-P sich während der alkalischen Hydrolyse aus Drevogenin-P bildet, zeigt dieser Versuch, dass sich sämtliche Glykoside der Samen nur von zwei Geninen, nämlich von Drevogenin-P und Drevogenin-D, ableiten.

5. Orientierende Untersuchung des Chloroform-Extraktes. – Ein Teil (2,17 g) dieses Materials wurde wie oben mild sauer hydrolysiert und lieferte 0,962 g mit Chloroform ausschüttelbare rohe Genine. Diese zeigten im DC die in Tab. 4 genannten 6 Flecke (vgl. Fig. 3). Auf eine präparative Trennung wurde verzichtet. Hingegen wurde ein Teil der Acylgenine (0,636 g) noch alkalisch verseift, worauf sich im PC und DC wiederum nur drei Flecke (entspr. Drevogenin P, Isodrevogenin P und Drevogenin D) nachweisen liessen.

6. Schlussfolgerungen. – Die Samen von *Dregea abyssinica* sind sehr reich an Glykosiden. Es handelt sich ausschliesslich um Esterglykoside, wobei Cardenolide abwesend sind. Allen diesen Glykosiden liegen nur zwei Desacylgenine zugrunde, nämlich Drevogenin P und Drevogenin D, deren Strukturen durch SAUER *et al.* [15]

schon früher aufgeklärt wurden. Diese zwei Genine sind hauptsächlich mit Isovaleriansäure und Essigsäure, zum kleinen Teil auch mit Tiglinsäure und α -Hydroxyisovaleriansäure [10] verestert, sowie glykosidisch mit 2-Desoxyzuckern verknüpft. Die letzteren tragen teilweise noch weitere Zucker, insbesondere 6-Desoxyhexosen, liegen also weitgehend in Form von Di- oder Oligosacchariden vor. Isoliert wurden vorwiegend vier Zucker (D-Cymarose, Asclepobiose, Pachybiose und Drebyssobiose). Die Ergebnisse der Fermentierung zeigen, dass ausserdem auch noch endständige Glucosereste vorhanden sind. Über weitere Strukturbestimmungen wird in folgender Mitteilung [10] berichtet.

Der eine von uns (A. S. B.) dankt der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für ein Ausbildungsstipendium, das ihm die Ausführung seiner Dissertation in Basel ermöglichte. Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit sowie dem BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT in Bern für einen Beitrag zur Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben. – Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehungsbestimmung wurden 1 Std. bei 60–70° und 0,01 Torr getrocknet. Für Spektren und Analysen wurde 2 Tage bei 740 Torr über CaCl_2 im Exsikkator getrocknet. Zur Analyse wurde danach noch weiter wie jeweils angegeben über P_2O_5 getrocknet. – Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Ausschütteln mit Chf-Ae-(1:3) (oder anderem Lösungsmittel, falls vermerkt), Waschen mit 2N HCl, 2N Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen in Vakuum bei ca. 60–70° Badtemperatur. – Die Adsorptionschromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren [20] an SiO_2 MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm, durchgeführt. Ausführung der KEDDE-Reaktion [8], der Xanthydrol-Reaktion [7] und der BARRON-Reaktion [5] nach früheren Angaben. – Zur PC wurde WHATMAN-Nr.-1-Papier verwendet. Zum Imprägnieren wurde das Papier durch eine Lösung von An-Mmf-(4:1) gezogen, an der Luft getrocknet und dann erst in den Trog gehängt, als es zu ca. 30% des Papiertrockengewichts mit stationärer Phase beladen war. Zur DC wurde Kieselgel G MERCK verwendet.

Abkürzungen: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DC = Dünnschichtchromatogramm bzw. -chromatographie, Di = Dioxan, Eg = Essigester, Fmd = Formamid, Fr = Fraktion(en), iPr = Isopropanol, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, ML = eingedampfte Mutterlauge, Mmf = Monomethylformamid, PC = Papierchromatogramm, Papierchromatographie, PE = Papierelektrophorese, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, Py = Pyridin, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, W = Wasser. Bei Gemischen beziehen sich die Verhältniszahlen immer auf Volumina.

2. Extraktion der Wurzeln und Vortrennung der Extrakte. – *Vorversuche mit und ohne Fermentierung.* 100 g Samen der Probe d) wurden fein gemahlen und 6mal mit je 150 ml Pe während 45 Min. auf ca. 35° erwärmt und danach abfiltriert. Beim Eindampfen der Filtrate blieben 20 g klares gelbes Öl zurück. Das entfettete Samenpulver wurde getrocknet und in zwei Teile geteilt. Der grössere Teil (50 g) wurde mit W-Alk-Gemischen von steigendem Alk-Gehalt (bis 96%) direkt erschöpfend extrahiert. Die wässrig-alkoholischen Extrakte wurden vereinigt, auf ca. 100 ml eingengt und nacheinander mit Ae, Chf, Chf-Alk-(2:1) und Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden wie üblich gewaschen und aufgearbeitet. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle 1.

Eine weitere Portion des entfetteten Samenpulvers (30 g) wurde in 100 ml W aufgeschlemmt und nach Zusatz von 20 ml Chf eine Woche im Dunkeln bei 25° unter CO_2 aufbewahrt. Danach wurde wie oben erschöpfend extrahiert und vorgetrennt. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle 1.

Hauptextraktion. 700 g Samen der Probe d) wurden wie oben entfettet und analog (mit Fermentation) extrahiert und vorgetrennt. Auch hier orientiert Tabelle 1 über die Ausbeuten.

3. Untersuchung des Ae-Extraktes. – 3.1. *Direkte Trennung der Glykoside.* Nach einem Vorversuch mit 1,79 g Ae-Extrakt wurden 8,06 g des gleichen Materials an 1,2 kg SiO₂ chromatographiert (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6. *Chromatographie von 8,06 g Ae-Extrakt an 1,2 kg SiO₂*

Fr-Nr. 375 ml/Fr	Elutionsmittel	Eindampfrückstand		weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Flecke im PC	
1– 17	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	573		nicht weiter verarbeitet
18– 22	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	276	Drebyssosid-1	Endprodukt F. 141-143°
23	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	193	Drebyssoside 1, 2 und 4	nicht untersucht
24– 28	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	740	Drebyssoside 1, 2, 3 und 4	vgl. Tab. 7
29– 37	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	1225	nicht untersucht	nicht untersucht
38– 49	CH ₂ Cl ₂ -Me (2%)	231	nicht untersucht	nicht untersucht
50– 57	CH ₂ Cl ₂ -Me (4%)	303	nicht untersucht	nicht untersucht
58– 65	CH ₂ Cl ₂ -Me (4%)	1132	nicht untersucht	nicht untersucht
66– 68	CH ₂ Cl ₂ -Me (4%)	137	nicht untersucht	nicht untersucht
69– 73	CH ₂ Cl ₂ -Me (4%)	183	nicht untersucht	nicht untersucht
74– 78	CH ₂ Cl ₂ -Me (4%)	320	nicht untersucht	nicht untersucht
79– 84	CH ₂ Cl ₂ -Me (10%)	262	nicht untersucht	nicht untersucht
85– 88	CH ₂ Cl ₂ -Me (10%)	1259	nicht untersucht	nicht untersucht
89–100	CH ₂ Cl ₂ -Me (10%)	471	nicht untersucht	nicht untersucht
Total		7305		

Die Tabelle zeigt, dass die Drebyssoside 1–4 relativ schwach polar sind und dass die Hauptmenge der Glykoside viel stärker polar war. Diese Teile konnten bisher nicht getrennt werden.

Kristallisation von Fr 18–22 aus Ae-Pn gab 125 mg Rohkristalle; nach Umkristallisation 95 mg Drebyssosid-1, Nadeln vom Smp. 141–143°.

925 mg eines Gemisches, das die Drebyssoside 1, 2, 3 und 4 enthielt (Fr 24–28 aus Tabelle 6 und entsprechende Fr aus dem Vorversuch), wurden an 300 g mit 35% Mmf imprägnierter Cellulose (HR-L 600) chromatographiert (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7. *Verteilungschromatographie von 925 mg Glykosidgemisch (Drebyssoside 1–4) an Cellulose (35% Mmf)*

Fr-Nr. 100 ml/ Fr	Elutionsmittel	Eindampfrückstand			weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus nach Ausschütteln mit W	Flecke im PC	
1– 8	Be-Cy-(3:2)/Mmf	leer			
9–10	Be-Cy-(2:1)/Mmf	55	weisser Schaum	Drebyssosid-1	Endprodukt, F. 141–143°
11–14	Be-Cy-(2:1)/Mmf	297	weisser Schaum	Drebyssosid-1, -2, -3	nicht untersucht
15–18	Be-Cy-(2:1)/Mmf	222	weisser Schaum	Drebyssosid-2, -3	Chromatogr. Tab. 8
19–26	Be-Cy-(2:1)/Mmf	107	weisser Schaum	Drebyssosid-4	Endprodukt, amorph
Total		681			

101 mg aus Fr 15–18 (Tabelle 7) wurden an SiO₂-AgNO₃ mit Eg chromatographiert (vgl. Tab. 8). – Herstellung der Säule: 10 g AgNO₃ wurden in 10 ml W gelöst und unter Schütteln zu 100 g trockenem SiO₂ gegeben. Nun wurde noch 2 Std. geschüttelt, um eine homogene Verteilung

des AgNO_3 zu erreichen. Dieses SiO_2 - AgNO_3 -Gemisch wurde unter CaCl_2 -Verschluss während 16 Std. bei 120° aktiviert. Das Pulver zeigte nun eine hellgraue Färbung und wurde so verwendet.

Tabelle 8. *Chromatographie von 101 mg Glykosidgemisch (Drebyssoside-2 und -3) an 100 g SiO_2 + 10% AgNO_3*

Fr-Nr. 15 ml/Fr	Elutions- mittel	Eindampfrückstände			weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus nach Ausschütteln mit W	Flecke im DC	
1- 8	Eg	—	Öl		nicht untersucht
9-11	Eg	34	Schaum, weiss	Drebyssosid-2	Endprodukt, amorph
12-13	Eg	—	—	Drebyssosid-2, -3	nochmals chromatographiert
14-40	Eg	29	Schaum, weiss	Drebyssosid-3	Endprodukt, F. 125-129,5°

Das Material aus Fr 12-13 (enthielt AgNO_3) wurde nochmals auf derselben Säule chromatographiert und gab noch 8 mg Drebyssosid-2 und 12 mg Drebyssosid-3. Die Fr 14-40 gaben 24 mg krist. Drebyssosid-3, Smp. 125-129,5°.

3.2. *Milde saure Hydrolyse des Ae-Extraktes.* 1,98 g Ae-Extrakt wurden in 50 ml Me gelöst und nach Zugabe von 50 ml 0,1N H_2SO_4 (= 0,05N H_2SO_4) 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Nun wurde das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Suspension zur Hydrolyse evtl. entstandener Methylglykoside 75 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde 4mal mit 50 ml Ae, 3mal mit 50 ml Chf und 2mal mit 50 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Über die Ausbeuten orientiert Tab. 3.

Die wässrige Phase, die hauptsächlich Zucker enthielt, wurde mit frisch gefälltem BaCO_3 neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt (514 mg dicker Sirup).

Tabelle 9. *Chromatographie von 6,22 g Geningemisch (Chf-SH) an 2 kg SiO_2*

Fr-Nr. 350 ml/Fr	Elutionsmittel	Eindampfrückstand			weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	Flecke im DC vgl. Fig. 3	
1-19	Chf	202	braunes Öl		nicht untersucht
20-33	Chf-Me (3%)	464	rotbraunes Öl		nicht untersucht
34-35	Chf-Me (3%)	2815	brauner Sirup	A	643 mg Endprodukt F. 183-187°
36-37	Chf-Me (3%)	101	fast farbl. Sirup	A, F	nicht getrennt
38-42	Chf-Me (3%)	310	weisser Schaum	F	110 mg Endprodukt F. 176-178°
43-46	Chf-Me (3%)	351	brauner Sirup	F, G	nicht getrennt
47	Chf-Me (3%)	187	farbl. Sirup	G	106 mg Endprodukt F. 212-227°
48-51	Chf-Me (3%)	427	brauner Sirup	G, B	vgl. Tab. 10
52	Chf-Me (3%)	96	weisser Schaum	B, J	nicht getrennt
53	Chf-Me (3%)	100	weisser Schaum	G, J	nicht getrennt
54-57	Chf-Me (3%)	192	weisser Schaum	J	70 mg Endprodukt F. 141-156°
58	Chf-Me (3%)	59	weisser Schaum	J, K	nicht getrennt
59-78	Chf-Me (3%)	545	weisser Schaum	K	Endprodukt, gallertig F. 192-196°
Total		5849			

In analoger Weise wurden 10,8 g Ae-Extrakt mild sauer hydrolysiert und aufgearbeitet. Hier wurde jedoch nur mit Chf ausgeschüttelt. Erhalten wurden 6,22 g Chf-lösliche Anteile (Chf-SH) (Trennung s. Tab. 9) und 3,91 g Zuckersirup (Trennung s. Tab. 11).

Tabelle 10. *Chromatographie von 503 mg Geningemisch (Drebyssogenin G und Drevogenin B, Fr 48–51 von Tab. 9 und entspr. Fr aus dem Vorversuch) an 300 g SiO₂ nach DUNCAN [12]*

Fr-Nr.	Elutionsmittel	Eindampfrückstand			weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	Flecke im DC	
1– 16	Eg	leer			
17– 38	Eg	230	weisser Schaum	G	85 mg Endprodukt, F. 212–227°
39– 56	Eg	106	weisser Schaum	G, B	nochmals chromatographiert
57–104	Eg	46	weisser Schaum	B	27 mg Endprodukt, F. 225–238°

Die Fr 39–56 wurden nochmals auf derselben Säule chromatographiert und gaben noch 35 mg krist. Drebyssogenin G sowie 22 mg krist. Drevogenin B.

Tabelle 11. *Chromatographie von 3,91 g Zuckersirup an 1 kg SiO₂*

Fr-Nr. 350 ml/ Fr	Elutionsmittel	Eindampfrückstand			Kristalle		
		Menge in mg	Habitus	Flecke im PC (vgl. Tab. 5)	Menge in mg nach Umkrist.	Form	Smp.
1– 10	Chf	leer	–	–	–		
11– 15	Chf-iPr (5%)	81	rotbraunes Öl	–	–		
16	Chf-iPr (5%)	118	weisser Schaum	S	54	Nadeln	199–209°
17– 18	Chf-iPr (5%)	24	weisser Schaum	S, T	–		
19– 22	Chf-iPr (5%)	707	farbl. Sirup	T	265	Nadeln	74– 80°
23– 28	Chf-iPr (5%)	156	farbl. Sirup	T, Verunr.	–		
29– 30	Chf-iPr (10%)	12	farbl. Sirup	T, U	–		
31– 35	Chf-iPr (10%)	129	farbl. Sirup	X, T, U	–		
36– 38	Chf-iPr (10%)	246	farbl. Sirup	U	147	Nadeln	103–106°
39– 40	Chf-iPr (10%)	189	farbl. Sirup	U, V	–		
41– 46	Chf-iPr (10%)	260	farbl. Sirup	V	148	Nadeln	156–162°
47– 59	Chf-iPr (10%)	182	farbl. Sirup	V, W	–		
60–100	Chf-iPr (10%)	1036	farbl. Sirup	W	510	Nadeln	108–110°
Total		3104					

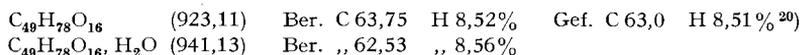
3.3. *Alkalische Hydrolyse des Ae-SH-Extraktes.* 578 mg des Ae-SH-Extraktes (s. Tab. 3) wurden unter N₂-Atmosphäre mit 30 ml 5-proz. methanolischer KOH 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurden 20 ml W zugegeben und das Me mit N₂ abgeblasen. Die mit H₃PO₄ angesäuerte Lösung wurde nun 4mal mit 20 ml Pn-Ae-(2:1) ausgeschüttelt und die Pn-Ae-Phasen mit 10 ml 2N Sodalösung und wenig W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft (28 mg Lactone). Die Sodalösung wurde mit konz. HCl angesäuert und 3mal mit je 10 ml Ae ausgeschüttelt, mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft (47 mg Ae-lösliche Säuren).

Die verbliebene phosphorsaure wässrige Lösung wurde mit einer konzentrierten Lösung von K₂CO₃ auf pH 9 gebracht, je 5mal mit je 20 ml Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Als Neutralteile wurden so erhalten: 122 mg Chf-Extrakt und 179 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (Trennung vgl. Tab. 12).

Tabelle 12. *Chromatographie von 170 mg Desacylgenin-Gemisch (Chf-Alk-(2:1)-lösliche Anteile) an 180 g SiO₂ nach DUNCAN [12]*

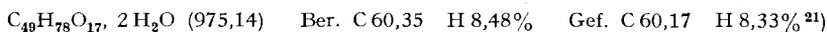
Fr-Nr. 50 ml/Fr	Elutionsmittel	Eindampfrückstand			weitere Verarbeitung
		Menge in mg	Habitus	Flecke im DC	
1– 36	Chf-Me (7%)	16	braunes Öl		nicht untersucht
37– 54	Chf-Me (7%)	34	weisser Schaum	Isodrevogenin-P	13 mg Endprodukt F. 177–180°
55– 70	Chf-Me (7%)	leer			
71–106	Chf-Me (7%)	112	weisser Schaum	Drevogenin-D	49 mg Endprodukt F. 228–231°

4. Beschreibung der isolierten Stoffe. – *Drebyssosid-1 (Präp. AB-1)*. Aus Ae-Pn farblose Nadeln, Smp. 141–143°, $[\alpha]_D^{25} = +24,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0$ in Me). IR.-Spektrum vgl. Fig. 7. Laufstrecke im PC vgl. Fig. 2. Das UV.-Spektrum war sehr ähnlich wie dasjenige von Drebyssogenin F (Fig. 6). NMR.-Spektrum und Struktur vgl. folgende Mitteilung [10]. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 0,005 Torr und 60° getrocknet.



Drebyssosid-2 (Präp. AB-25). Amorph, $[\alpha]_D^{25} = +28,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Me). Laufstrecke im PC vgl. Fig. 2. Vermutl. Struktur vgl. folgende Mitteilung [10].

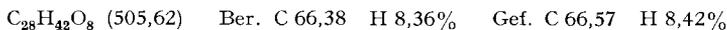
Drebyssosid-3 (Präp. AB-26). Aus Ae-Pn farblose Körner, Smp. 125–129,5°, $[\alpha]_D^{25} = +17,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,77$ in Me). IR.-Spektrum vgl. Fig. 8. Laufstrecke im PC vgl. Fig. 2. Vermutl. Struktur vgl. folgende Mitteilung [10]. Zur Analyse wurde 16 Std. bei 740 Torr über CaCl₂ stehengelassen.



Drebyssosid-4 (Präp. AB-27). Amorph, $[\alpha]_D^{25} = +29,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Me); erwies sich später als Gemisch (vgl. folgende Mitteilung [10]).

Drevogenin A (Präp. AB-15). Aus An-Ae farblose Prismen, Smp. 193–195°, $[\alpha]_D^{25} = +46,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in Me). Laufstrecke im DC vgl. Fig. 3 und 4. Identisch mit authentischem Material (Präp. EWE-107) nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Laufstrecke im DC und IR.-Spektrum [13].

Drebyssogenin F (Präp. AB-8). Aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 176–178°, $[\alpha]_D^{25} = +42,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,95$ in Me). Posit. Cotton-Effekt ($a = +69,7$)²²⁾. UV.-Spektrum vgl. Fig. 6. IR.-Spektrum vgl. Fig. 9. Laufstrecke im DC vgl. Fig. 3 und 4. NMR.-Spektrum, Massenspektrum, ORD. und Struktur vgl. folgende Mitteilung [10]. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet.



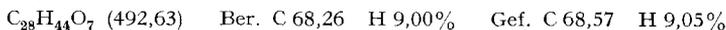
Drebyssogenin G (Präp. AB-12). Aus Me-Ae farblose Würfel, Smp. 212–217°, $[\alpha]_D^{25} = +9,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0$ in Me). Das UV.-Spektrum war im kurzwelligen Teil sehr ähnlich wie dasjenige von Drebyssogenin F (Fig. 6), zeigte aber bei ca. 220 nm und 278 nm noch Absorptionen, die von Verunreinigungen stammen dürften. IR.-Spektrum vgl. Fig. 10, Laufstrecke im DC vgl. Fig. 3 und 4.

²⁰⁾ Wir danken den Herren Dr. W. WALISCH, Universität Saarbrücken, und Dr. G. SCHEUERBRANDT, Fa. TECHNIKON GMBH, Frankfurt (Main), auch hier bestens für die Ausführung dieser Ultramikroanalyse (mit ca. 0,5 mg).

²¹⁾ Ausgeführt mit ca. 0,6 mg Substanz unter der Leitung von Herrn Dr. H. WAGNER im Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. J. R. GEIGY AG, Basel, auf einem PERKIN-ELMER-Elemental-Analyser, Modell 240, wofür auch hier bestens gedankt sei.

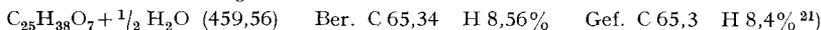
²²⁾ Wir danken Herrn Dr. F. BURKHARDT, Physiklabor der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, für die Aufnahme dieser Messung. Dazu diente ein selbst gebautes photoelektrisches Polarimeter.

Massenspektrum und Struktur vgl. folgende Mitteilung [10]. Zur Analyse wurde 16 Std. bei 0,01 Torr und 100° getrocknet.



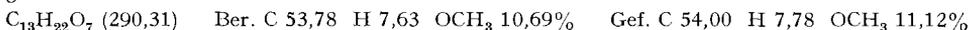
Drevogenin B (Präp. AB-13). Aus Me-An farblose Nadeln, Smp. 225–238° (Zers.). Identisch mit authentischem Material nach Smp., Misch-Smp. und Laufstrecke im DC. Struktur vgl. [21].

Drebyssogenin J (Präp. AB-10). Aus An farblose Nadeln, Smp. 141–156°, $[\alpha]_D^{23} = +4,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,81$ in Me). Das UV.-Spektrum zeigte im kurzwelligen Teil wieder Endabsorption, entspr. einer trisubstituierten Doppelbindung ($\log \epsilon = 3,88$ bei 195 nm). IR.-Spektrum vgl. Fig. 11. Laufstrecke im DC vgl. Fig. 3 und 4. Massenspektrum und Struktur vgl. [10]. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° getrocknet.



Drebyssogenin K (Präp. AB-11). Aus An gallertige Kristalle, Smp. 192–196°. UV.-Spektrum vgl. Fig. 6. IR.-Spektrum vgl. Fig. 12. Hat sich als Gemisch von 2 Komponenten, K1 und K2, erwiesen. Massenspektrum und Struktur vgl. folgende Mitteilung [10].

Zucker S aus *Dregea abyssinica* (Präp. AB-32) = *Zucker T* aus *Dregea volubilis*. Aus Me-An-Ae farblose Nadeln, Smp. 199–209°, Spez. Drehung $[\alpha]_{545}^{23} = +378,9^\circ \pm 3^\circ$; $[\alpha]_{436}^{23} = +251,3^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{546}^{23} = +152,5^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_{578}^{23} = +135,4^\circ \pm 2^\circ$; $[\alpha]_D^{23} = +130,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,73$ in Me)²³. Im UV.-Spektrum war von 200 nm an keine messbare Absorption festzustellen. IR.-Spektrum vgl. Fig. 13. Laufstrecke im DC vgl. Fig. 5. Identisch mit Substanz T aus *Dregea volubilis* (Präp. HHS-73) [15a] nach Smp., Misch-Smp., Drehung und IR.-Spektrum. Massenspektrum und Teilstruktur vgl. folgende Mitteilung [10]. Zur Analyse wurde 16 Std. bei 740 Torr über CaCl₂ stehen gelassen.

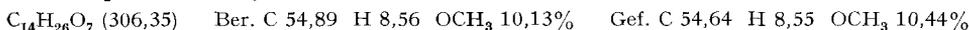


D-Cymarose (Präp. AB-28) (*Fleck T*). Aus Ae-Pn farblose Nadeln, Smp. 74–80°, $[\alpha]_D^{25} = +47,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2$ in W). Identisch mit authentischem Material nach Smp., Misch-Smp. Drehung, Laufstrecke im PC und DC.

Asclepobiose (Präp. AB-29) (*Fleck U*). Aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 103–106°, $[\alpha]_D^{25} = +32,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1$ in W). Identisch mit authentischem Material nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Laufstrecke im PC und DC. Struktur: 4-O-[3-O-Methyl-6-desoxy- β -D-allopyranosyl]-D-cymarose, vgl. [19].

Pachybiose (Präp. AB-30) (*Fleck V*). Aus An-Ae-Pn farblose Nadeln, Smp. 156–162°, $[\alpha]_D^{25} = -7,1^\circ \pm 2^\circ$ (5 Min.), $-8,8^\circ \pm 2^\circ$ (Endwert nach 2 Std.) ($c = 1,1$ in W). Identisch mit authentischem Material (Präp. KJ 11) nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Laufstrecke im PC und DC. Struktur: 4-O-[3-O-Methyl-6-desoxy- β -D-allopyranosyl]-D-oleandrose, vgl. [19].

Drebyssobiose (Präp. AB-31) (*Fleck W*). Aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 108–110°, $[\alpha]_D^{25} = +25,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,3$ in W). IR.-Spektrum vgl. Fig. 14. Laufstrecke im DC vgl. Fig. 5. Massenspektrum, NMR.-Spektrum und vermutliche Teilstruktur vgl. [10]. Zur Analyse wurde 72 Std. über CaCl₂ bei 740 Torr getrocknet und kurz im Hochvakuum geschmolzen.



Drevogenin D (Präp. AB-6). Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 228–231°. Identisch mit authentischem Material nach Smp., Misch-Smp., Laufstrecke im PC und DC sowie IR.-Spektrum.

Isodrevogenin P (Präp. AB-7). Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 177–186°. Identisch mit authentischem Material nach Smp., Misch-Smp., Laufstrecke im PC und DC sowie IR.-Spektrum.

Die Mikroanalysen wurden, wo nicht anders vermerkt, von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. JÄGGI, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* 50, 2457 (1967).
- [2] A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae: a) I, *Kew Bull.* 7, 405–426 (1952), bes. S. 423; b) VIII, *ibid.* 11 (1956), 503–522 (1957), bes. S. 516–518.
- [3] E. ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* 45, 2090 (1962).

²³) Aufgenommen mit einem PERKIN-ELMER-Polarimeter, Modell 141.

- [4] J. VON EUW, H. HESS, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1821 (1951).
 [5] G. M. BARTON, R. S. EVANS & J. A. F. GARDNER, *Nature* **170**, 249 (1952).
 [6] R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **34**, 2278 (1951).
 [7] P. BELLET, *Ann. pharmaceut. franç.* **8**, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid.* **10**, 104 (1952).
 [8] D. L. KEDDE, *Pharmac. Wcekl.* **82**, 741 (1947); J. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952).
 [9] B. DE VRIES, *Chem. Ind.* **1962**, 1049; vgl. auch Übersichtsartikel G. JURRIENS, «*La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*» **1965**, 116.
 [10] A. S. BHATNAGAR, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **51**, 133 (1968).
 [11] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949).
 [12] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
 [13] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **48**, 857 (1965).
 [14] R. E. WINKLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 721 (1954).
 [15] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, a) *Helv.* **49**, 1625 (1966); b) *ibid.* **49**, 1632 (1966); c) *ibid.* **49**, 1655 (1966).
 [16] D. A. PRINS, *Helv.* **29**, 378 (1946).
 [17] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 504 (1967).
 [18] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).
 [19] H. ALLGEIER, *Helv.* **51** (1968) in Vorbereitung.
 [20] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).
 [21] A. S. BHATNAGAR, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **51**, 148 (1968).

13. Die Pregnanderivate der Samen von *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. (*Asclepiadaceae*)¹. II. Strukturbestimmungen

Glykoside und Aglykone, 305. Mitteilung²)

von **Ajay S. Bhatnagar**, **W. Stöcklin** und **T. Reichstein**

Institut für organische Chemie der Universität Basel

(29. XI. 67)

Summary. The total or partial structure determinations of some new components from *Dregea abyssinica* are reported. The four drebyssogenins (F, G, J and H) are esters of the drevogenins P (7) and D (9) and have the following structures: Drebyssogenin F (5) = 11-O-acetyl-12-O-(α -hydroxyisovaleryl)-drevogenin P, drebyssogenin G (14) = 11-O-acetyl-12-O-isovaleryl-drevogenin D, drebyssogenin J (15) = 11,12-di-O-acetyl-drevogenin D. Drebyssogenin K is a mixture of K1 (16) and K2 (17), the mono-O-tiglyl and mono-O-isovaleryl derivatives of drevogenin D respectively, with as yet undetermined position of the acyl residues. The drebyssosides 1, 2 and 3 are glycosides of trisaccharides. Drebyssoside 1 (2) is pachybiosyl-cymarosyl-drevogenin A, drebyssoside 2 (3) asclepobiosyl-cymarosyl-drevogenin A and drebyssoside 3 (6) pachybiosyl-cymarosyl-drebyssogenin F. Drebyssoside 4 is a mixture of at least two components and contains the same aglycones and the same sugar units as the drebyssosides 1 and 3, but is different from them. The full structure of the two sugars (drebyssobiose (25) and sugar T (24)) has not been determined; it is only shown that both are disaccharides which contain 3-O-methyl-6-deoxy-allose linked to a 2-deoxyhexose.

In vorstehender Mitteilung [1] wurde die Isolierung von vier Esterglykosiden (den Drebyssosiden 1, 2, 3 und 4) aus den Samen von *Dregea abyssinica* beschrieben, von denen zwei in Kristallen erhalten worden waren. – Ferner wurde gezeigt, dass die

¹) Auszug aus Dissertation AJAY S. BHATNAGAR, Basel 1967.

²) 304. Mitt. s. vorstehende Mitteilung [1].