

- [8] *J. D. Roberts & W. Watanabe*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4869 (1950); *J. D. Roberts, W. Watanabe & R. E. McMahon*, *ibid.* **73**, 760, 2521 (1951); *J. D. Roberts & C. M. Regan*, *ibid.* **74**, 3695 (1952).
- [9] *M. Davies & M. Schwarz*, J. org. Chemistry **30**, 1242 (1965).
- [10] *M. L. Closs & R. A. Moss*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4042 (1964).
- [11] *W. Jugelt & L. Berseck*, Tetrahedron **26**, 5581 (1970).
- [12] *W. Jugelt & D. Schmidt*, Tetrahedron **24**, 59 (1968).
- [13] *D. Bethell & J. D. Callister*, J. chem. Soc. **1963**, 3808.
- [14] *A. V. Willi*, «Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie», Vieweg Verlag, Braunschweig 1965.
- [15] *M. Williams & M. M. Kreevoy*, Adv. phys. org. Chemistry **6**, 63 (1968).
- [16] *V. Gold & D. C. A. Waterman*, J. chem. Soc. (B) **1968**, 839, 849.
- [17] *R. P. Bell*, «Acid-base Catalysis», Clarendon Press, Oxford 1941; «The Proton in Chemistry», Methuen, London 1959; *H. M. Dawson & E. Spivey*, J. chem. Soc. **1930**, 2180; *D. L. Martin & F. J. C. Rossotti*, Proc. chem. Soc. **1959**, 60; *F. J. C. Rossotti*, Nature **188**, 936 (1960).
- [18] *J. N. Bronsted & K. J. Pedersen*, J. physik. Chem. **108**, 185 (1924).
- [19] *T. C. Bruice & S. Benkovic*, «Bioorganic Mechanisms», W. A. Benjamin, New York 1966.
- [20] *W. Simon*, Angew. Chem. **76**, 772 (1964).
- [21] *J. N. Bronsted*, Chem. Reviews **5**, 322 (1928); *S. W. Benson*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5151 (1958).
- [22] *W. J. Albery & N. Campbell*, Abstracts of the Chemical Society Meeting Canterbury 1970, D 4.
- [23] *M. A. Matesich*, J. org. Chemistry **32**, 1258 (1967); *C. W. Thomas & L. L. Leveson*, J. chem. Soc. (B) **1970**, 1061.
- [24] *H. Staudinger & J. Meyer*, Helv. **2**, 619 (1919).
- [25] *H. Gold*, Thèse, Bâle 1963.

209. Die Struktur von Corchorosid B

Glycoside und Aglykone, 329. Mitteilung¹⁾

von **E. Venkata Rao^{a)}**, **D. Venkata Rao^{a)}**, **S. K. Pavanaram^{b)}**,
J. von Euwe^{c)} und **T. Reichstein^{c)}**

^{a)} Department of Pharmacy, Andhra University, Waltair, India

^{b)} *Banting and Best* Dept. of Medical Research, University of Toronto, Canada

^{c)} Institut für Organische Chemie der Universität Basel, Schweiz

(19. VI. 71)

Summary. Corchoroside B has the empirical formula C₂₈H₄₂O₈ and was found to be a L-rhamnoside of canarigenin (5), most probably the α, L-rhamnopyranoside (1).

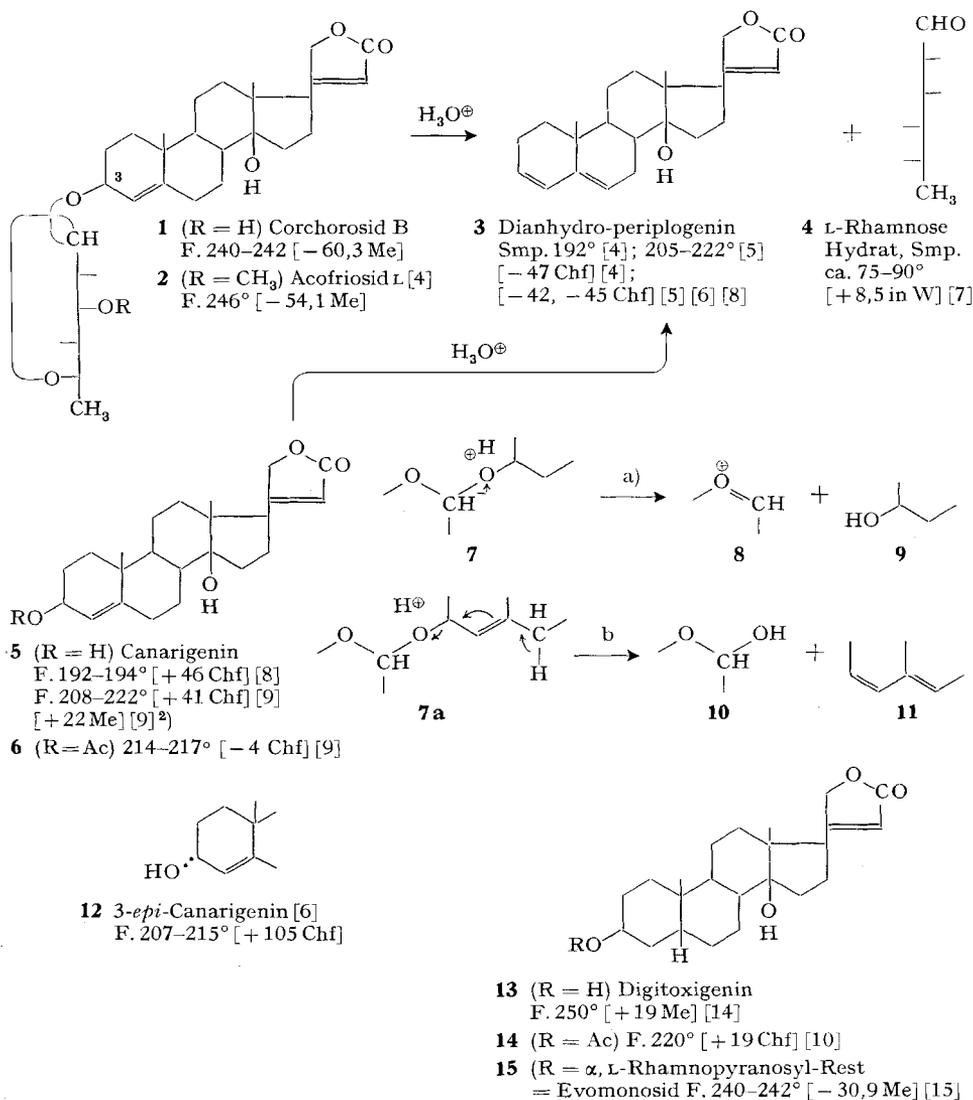
1. Frühere Befunde. – Die Samen der Jutepflanzen *Corchorus capsularis* L. und *C. olitorius* L. (*Tiliaceae*) enthalten nach *Frèrejacque & Durgeat* [2] ein Gemisch stark wasserlöslicher Cardenolid-Glykoside von denen bisher noch keines in einheitlichem Zustand isoliert wurde. Bei fermentativem Abbau mit Schneckenferment [2], Strophanthobiase [3] oder mit den in den Samen selbst reichlich enthaltenen Glucosidasen [3], wird ein Gemisch erhalten, das vorwiegend Monosaccharid-Glykoside enthält und aus dem *Frèrejacque & Durgeat* zwei krist. Stoffe isolieren konnten, die sie als Corchorosid A und Corchorosid B bezeichneten. Die Struktur des ersteren als Strophan-

¹⁾ 328. Mitt.: *L. Meister, W. Stöcklin & T. Reichstein* [1].

thidin- β -D-boivinopyranosid ist von *Kreis et al.* [3] ermittelt worden. Die Struktur von Corchorosid B blieb unbestimmt, der Stoff war bisher nur von *Frèrejacque & Durgeat* in recht kleiner Menge erhalten worden. Wir berichten hier über seinen Bau.

2. Isolierung von Corchorosid B. – Verarbeitung von 500 g frischen Samen von *Corchorus capsularis* mit Fermentierung nach der früher beschriebenen Methode [3] lieferte die in Tab. 1 genannten Mengen an rohen Extrakten.

Hier wurde nur der Äther-Extrakt weiter getrennt. Durch direkte Kristallisation liessen sich 0,4 g reines Corchorosid A abtrennen. Die Mutterlauge (1 g) wurde an



²⁾ Fussnote²⁹⁾ in [9].

Tabelle 1. *Rohe Extrakte aus 500 g Samen von Corchorus capsularis nach Fermentierung*

Art des Extraktes	Ausbeute in g	in %
Petroläther	70,63	14,1
Äther	1,42	0,285
Chloroform	6,0	1,2
Chloroform-Alkohol-(4:1)	0,066	0,013
„ „ -(2:1)	0,702	0,144

Al_2O_3 chromatographiert. Ausser kleinen Mengen von Strophanthidin, einem krist. Nebenprodukt (Smp. $244^\circ/252\text{--}254^\circ$) und Helveticosid sowie weiterem Corchorosid A liessen sich 200 mg krist. Corchorosid B isolieren. Unser Präparat (aus Methanol) zeigte einen Doppel-Smp. $210^\circ/240\text{--}243^\circ$ und $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -60,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1982$ in Methanol); es war aber nach Massenspektrum (vgl. unten) nicht völlig rein. Es gab mit dem Originalpräparat³⁾ bei der Mischprobe jedoch keine Depression und im Papierchromatogramm (Tetrahydrofuran-Benzol-(1:1)/Formamid (34%) sowie im Dünnschichtchromatogramm nur *einen* Fleck mit genau gleicher Laufstrecke wie das Originalpräparat. Auch die Färbungen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich. *Frèrejacque & Durgeat* [2] fanden für ihr Präparat Smp. $222\text{--}224^\circ$ und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -68^\circ$ (in vermutl. Methanol)⁴⁾. Auf unserem *Kofler*-Block zeigte ihr Präparat aber auch den Doppel-Smp. $207^\circ/240\text{--}245^\circ$.

3. Strukturabklärung. – Corchorosid B besitzt die Formel **1**, wobei lediglich die Konfiguration an C-3 und das Vorliegen der pyranosiden Form im Zuckeranteil nicht streng bewiesen sind. Diese Formulierung stützt sich auf folgende Befunde: Das Massenspektrum (Figur und Diskussion daselbst) passt auf die Bruttoformel $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_8$ (518). *Frèrejacque & Durgeat* [2] hatten für das Dihydrat durch Verbrennungsanalyse die sehr ähnliche Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ abgeleitet. Beim Erwärmen mit 0,05N H_2SO_4 in wässrigem Methanol [10], also unter sehr milden Bedingungen, trat schon völliger Zerfall in Sterinanteil und Zucker ein. Beide Teile konnten in Kristallen isoliert und als Dianhydroperiplogenin (**3**) und L-Rhamnose (**4**) identifiziert werden. Unter den genannten Bedingungen [10] werden nur Glykoside von 2-Desoxyzuckern hydrolytisch gespalten (entspr. Schema a, also **7** \rightarrow **8** + **9**) [11]. Glykoside, die normale Zucker mit einer HO-Gruppe an C-2 des Zuckeranteils tragen, bleiben dabei sonst unverändert. Hier tritt aber gar keine wirkliche Hydrolyse (Schema a) ein, sondern eine Eliminierung des Zuckers, entsprechend Schema b (**7a** \rightarrow **10** + **11**). Eine solche Reaktion ist für Derivate von substituierten Allylalkoholen charakteristisch. Sie ist bei Cardenoliden zuerst beim Acofriosid L (**2**) beobachtet worden, dann bei anderen Glykosiden, die sich vom Canarigenin (**5**) ableiten [5] [6] [8] [9]. Auch freies Canarigenin (**5**) spaltet in saurer Lösung sehr leicht Wasser ab unter Bildung

³⁾ Wir danken Herrn Prof. *M. Frèrejacque*, Paris, auch hier bestens für dieses Material.

⁴⁾ Persönl. Mitt. (in litt. 25. 3. 1971) von Herrn Prof. *M. Frèrejacque*. Da er sich aus Raummangel von seinen alten Laborjournalen trennen musste, war es ihm nicht möglich mit Sicherheit anzugeben, in welchem Lösungsmittel die Drehung bestimmt wurde. Mit einem kleinen Rest von 4 mg hat er die Bestimmung jetzt wiederholt und fand $[\alpha]_{\text{D}} = -54,5^\circ$ in Methanol (Fehlergrenze ca. $\pm 6^\circ$). Wir danken Herrn Prof. *Frèrejacque* auch hier bestens für seine Mühe.

von **3** [6] [8] [9]; in Anwesenheit von Methanol bilden sich auch die 3-Methyläther von Canarigenin und 3-*epi*-Canarigenin [6] [8] [9].

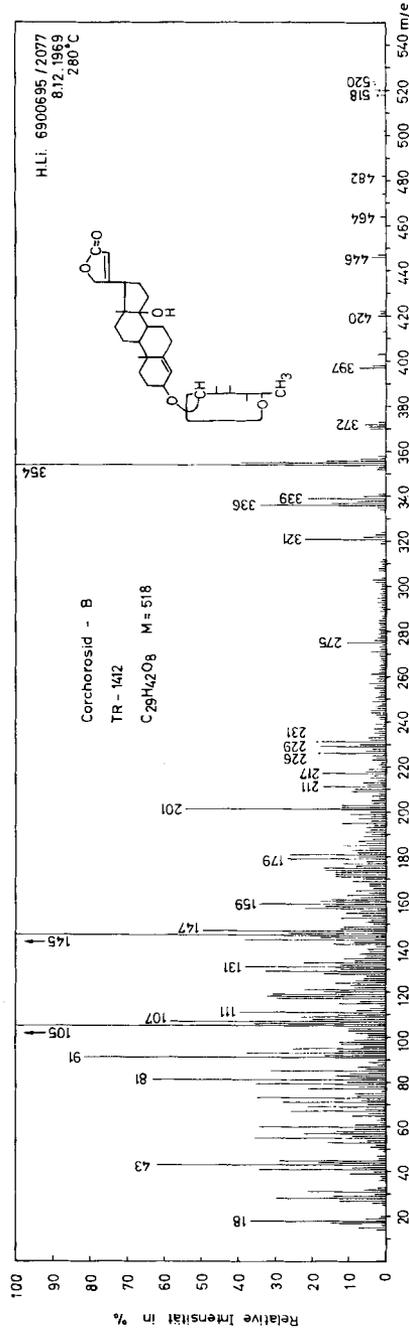
Die genannten Spaltprodukte geben keine Auskunft darüber, ob Corchorosid B sich tatsächlich von Canarigenin (**5**) oder von dem isomeren 3-*epi*-Canarigenin (**12**) ableitet, in essigsaurer Lösung scheint ausser Wasserabspaltung auch eine teilweise Isomerisierung von **5** → **12** (event. reversibel?) einzutreten [6]. Für die 3 β -Konfiguration (entspr. **1**) spricht die starke cardiotonische Wirksamkeit [2] von Corchorosid B, da 3 α -Derivate bisher keine [12] oder nur schwache [13] digitalisartige Wirkung zeigten. Eine gewisse Stütze ergibt sich auch aus dem Vergleich der molaren Drehungen, die hier aber nur mit grosser Vorsicht benützt werden können.

Vergleich der molekularen Drehungen. Ein Stoff, der sehr ähnlich gebaut ist wie Corchorosid B (**1**), ist das Acofriosid L (**2**). Es unterscheidet sich von **1** durch eine zusätzliche O-Methylgruppe am C-3 des Zuckeranteils. Es ist bekannt, dass An- oder Abwesenheit einer solchen O-Methylgruppe auf die Drehung wenig Einfluss hat. Auch beim Acofriosid L war die Konfiguration an C-3 sowie im Zuckeranteil nicht streng bewiesen. Da **1** und **2** aber sehr ähnliche Drehungen zeigen, ist es äusserst wahrscheinlich, dass sie an den genannten Stellen gleiche Konfiguration besitzen. – Wie schon früher hervorgehoben [2], scheint die Doppelbindung im Geninanteil von **2** eine starke vicinale Wirkung auf den Drehungsbeitrag des Zuckers auszuüben. Dasselbe trifft für Corchorosid B zu. Canarigenin (**5**) zeigt in Methanol eine sehr ähnliche (eher etwas stärker positive) Drehung als Digitoxigenin (**13**). Trotzdem zeigt Corchorosid B eine viel stärker negative Drehung als das analog gebaute Evomonosid (**15**). Die *Hudsons*chen Regeln [16], die man sonst vorteilhaft zur Ermittlung der Chiralität an C-1' des Zuckeranteils benützt [17] und die darauf beruhen, dass sich die molekulare Drehung eines Glykosides additiv aus den Drehungsbeiträgen des Aglykons und des Zuckeranteils zusammensetzt, gelten hier nicht oder lassen sich nur mit grosser Vorsicht verwenden. Dieses wird durch die in Tab. 2 angegebenen Werte verdeutlicht.

Tabelle 2. *Vergleich der gefundenen und berechneten molekularen Drehungen*

Stoff (Molgewicht)		Drehungen [α] _D	[Φ] _D
Canarigenin (5) (372)	gef.	+ 22 Me [9] ³	+ 82,3°
α -Methyl-L-rhamnopyranosid (178)	gef.	– 62,5 W [18]	–111°
Canarigenin- α , L-rhamnopyranosid (1) (518)	ber.		–29°
Corchorosid B (518)	gef.	– 60 Me	–310°
β -Methyl-L-rhamnopyranosid (178)	gef.	+ 95,4 W [19]	+ 170°
Canarigenin- β , L-rhamnopyranosid (518)	ber.		+ 250°
3- <i>epi</i> -Canarigenin (12) (372)	gef.	+ 105 Chf [6]	+ 391°
3- <i>epi</i> -Canarigenin- α , L-rhamnopyranosid	ber.		+ 280°
3- <i>epi</i> -Canarigenin- β , L-rhamnopyranosid	ber.		+ 561°

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, würde sich durch Addition der molekularen Drehungsbeiträge für den Stoff der Formel **1** eine molekulare Drehung von nur –29° berechnen, während für Corchorosid B –310° gefunden wurde. Für ein Canarigenin- β , L-

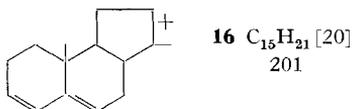


Massenspektrum von Corchorosid B

rhamnosid würde sich aber ein stark positiver Wert (+250°) berechnen. Noch stärker positive Werte (+280° bzw. +561°) würden analoge Rhamnoside des 3-*epi*-Canari-*genin*s ergeben. Trotz der grossen Abweichung, passt die molekulare Drehung des Corchorosids B immer noch am besten für die Formel **1**, die auch in Übereinstimmung mit der Regel von *Klyne* [17] steht, wonach in natürlichen Glykosiden die Zucker der L-Reihe fast ausnahmslos in der α ,L-Form gebunden sind. Auch beim vermutlichen β -D-Fucopyranosid [9], β -D-Canaropyranosid [8] [9] und β -D-Digitoxopyranosid [8] [9] weichen die additiv berechneten molekularen Drehungen teilweise recht erheblich von den gefundenen ab.

Wir danken Herrn Dr. *H. Lichti*, Forschungslaboratorien der *Sandoz AG*, auch hier vielfach für die Aufnahme dieses Spektrums. Dazu diente ein CEC-Massenspektrometer 21-100 B mit direktem Einlass-System, Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionen-Quelle 240°.

Versuchsweise Zuordnung: 520 = vermutl. Verunreinigung (vgl. 4). 518 = M^+ ; 372 = Genin (**5**); 354 = G-H₂O, evtl. **3**; 339 = G-H₂O-CH₃; 336 = G-2 H₂O, 321 = G-2 H₂O-CH₃; 201 = **16** oder Isomeres; 147 = C₆H₁₁O₄ (Rhamnosyl-Ion). Das Spektrum zeigt sehr grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Acofriosid L (**2**) (Fig. 12 auf p. 2312 in [21]).



4. Verunreinigungen. – Unser Präparat von Corchorosid B enthielt nach Massenspektrum noch etwas Verunreinigungen, die im PC. und DC. zunächst nicht nachweisbar waren. Die Spitze bei $m/e = 520$ dürfte von einer solchen (oder mehreren?) herühren und könnte einem Stoff der Formel **15** oder einem Isomeren entsprechen. Diese Spitze ist im Spektrum im Vergleich zum Molekel-Ion des Corchorosid B mit m/e 518 relativ stark. Trotzdem ist die anwesende Menge sehr gering (siehe unten). Vermutlich ist diese Spitze nur deshalb so stark, weil ein Stoff der Formel **15** (oder ein Isomeres) unter den Bedingungen der Aufnahme des Spektrums relativ stabil ist, während Corchorosid B (**1**) dabei weitgehend (vermutlich teilweise bereits thermisch) in **3** und **4** gespalten wird. Beim Acofriosid L (**2**) wurde seinerzeit [21] ja überhaupt kein Molekel-Ion beobachtet.

Stoffe der Formel **15** sollten unter den Bedingungen der von uns durchgeführten Spaltung des Corchorosids B (**1**) unverändert bleiben. Wir haben das Gemisch der Spaltprodukte daher auf die Anwesenheit solcher Stoffe geprüft, die nun frei von **1** sein mussten und auch von **3** und **4** sehr leicht trennbar sein sollten. Aus 70 mg eingesetztem Corchorosid B konnte nach Erwärmen mit 0,05 N H₂SO₄ neben viel **3** und **4** auch noch ca. 3,5 mg Glykosidgemisch isoliert werden, das nach DC. aus zwei Stoffen bestand, die zwar ähnliche Laufstrecken wie Evomonosid (**15**) zeigten, die aber beide davon verschieden waren. Das etwas stärker polare könnte event. dem Uzari-*genin*- α ,L-rhamnosid (Isomeres von **15** mit 5 α -Konfiguration) entsprechen, das aber zum Vergleich nicht zur Verfügung stand, so dass eine sichere Abklärung unterbleiben musste. Dieser Stoff sowie die etwas rascher laufende Komponente könnte an Stelle von Rhamnose aber auch einen anderen Zucker enthalten haben. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unser Präparat von Corchorosid B von kleinen Mengen zweier (vielleicht isomorph kristallisierender) Glykoside begleitet war, die möglicherweise Isomere von **15** darstellen.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert.

Es wurden die folgenden *Abkürzungen* benützt: Ac = Eisessig, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DC. = Dünnschichtchromatographie, Me = Methanol, PC. = Papierchromatographie, Pe = Petroläther, W = Wasser. Al_2O_3 zur Chromatographie war «*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*».

Isolierung von Corchorosid B. 500 g Samen von *Corchorus capsularis* wurden, genau wie früher beschrieben [3], gemahlen mit Pe bei 30° erschöpfend extrahiert. Erhalten wurden 70 g Pe-Extrakt. Das entfettete Samenpulver wurde mit 1250 ml W angeteigt, mit 10 ml Toluol versetzt und 48 Std. bei 37° verschlossen stehengelassen. Anschliessend wurde erschöpfend mit siedendem Me extrahiert bis der letzte Rückstand nicht mehr bitter schmeckte. Die vereinigten Me-Auszüge wurden im Vakuum bei 45° auf 250 ml eingengt und das Konzentrat mit Alk versetzt, bis keine weitere Fällung (Proteine, Salze usw.) mehr eintrat. Es wurde filtriert und mit Alk nachgewaschen (Fällung verworfen). Die vereinigten Alk-Lösungen wurden mit frisch aus 250 g Bleiacetat bereitetem $Pb(OH)_2$ versetzt und 10 Min. energisch geschüttelt, filtriert und mit Alk nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit HCl auf pH = 6 gestellt und unter gelegentlichem Zusatz von W im Vakuum bei 45° auf 250 ml eingengt. Die so erhaltene Suspension wurde mit Pe, Ae, Chf, Chf-Alk-(4:1)- und Chf-Alk-(2:1)-Gemischen ausgeschüttelt. Die wie üblich mit etwas W und Sodalösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben noch 0,63 g Pe-Extr. (total 70,63 g). Die weiteren Ausbeuten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Trennung des Ae-Extrakts. Dieses Material gab stark positive *Kedde*-Reaktion und eine blaue *Keller-Kiliani*-Reaktion. Aus An-Ae wurde 0,42 g *Corchorosid A* in farblosen Prismen, Smp. 163–167°, erhalten. Nach Mischprobe, PC. und DC. identisch mit authentischem Material. Die eingedampfte Mutterlauge (1 g) wurde an 30 g Al_2O_3 (neutral) chromatographiert, über das Resultat orientiert Tabelle 3.

Tabelle 3. *Chromatographie von 1 g Ae-Extrakt an 30 g Al_2O_3*

Fraktions- Nummer	Eluiermittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Kristalle oder Identifizierung im PC. und DC.
1	Be-Chf-(3:1)	2,2	—
2	„ „ -(1:1)	4,5	—
3	„ „ -(1:3)	15,5	Strophanthidin
4	Chf	28,3	„
5	Chf-Me-(99,5:0,5)	43	„
6–7	„ „ „	77	„
8	„ „ „	45	Nebenprodukt
9–11	„ „ -(99:1)	206	Corchorosid A
12–14	„ „ -(98:2)	230	„ „
15–17	„ „ -(95:5)	52	Corchorosid A + Helveticosid
18–20	„ „ -(9:1)	196	Corchorosid B
total		899,5	

Die Fr. 8 gab aus Methanol-Äther 8 mg *Nebenprodukt* in farblosen Prismen, mit Doppel-Smp. 244°/252–254°. *Keller-Kiliani*-Reaktion positiv. Nicht untersucht.

Die Fr. 15–17 konnten durch Chromatographie an viel feinem Silica-Gel nach *Duncan* [22] in Corchorosid A und Helveticosid getrennt werden.

Die Fr. 18–20 gaben aus Aceton-Äther 100 mg *Corchorosid B*. Umkristallisieren aus reinem Me, Waschen mit Ae gab Präp. TR-1412 mit Doppel-Smp. 210° → 240–243°, $[\alpha]_D^{25} = -60,3^\circ \pm 2^\circ$ (visuell bestimmt, *Schmidt* u. *Haensch*-Polarimeter) bzw. $-57,3^\circ \pm 1^\circ$ (photoelektrisch bestimmt, *Perkin-Elmer*-Polarimeter) (beide $c = 1,2$ in Me). Das Originalpräparat von *Frèrejacque* zeigte unter gleichen Bedingungen Smp. 207 → 240–245°, die Mischprobe schmolz gleich. Laufstrecken im PC. (System: Tetrahydrofuran-Benzol-(1:1)/Formamid (34%)): $R_f = 0,273$, mit Strophanthidin

als Vergleich $R_f = 0,384$, und im DC. (System: Chf-Isopropylalkohol-(9:1)/Kieselgel-H *Merck*, Sichtbarmachung durch Spritzen mit 20-proz. *p*-Toluolsulfonsäure in Alk und Erhitzen auf 110–120°): $R_f = 0,15$, Strophanthidin als Vergleich $R_f = 0,189$ und Corchorosid A $R_f = 0,094$. Beide Präparate liefen jeweils genau gleich und färbten sich beim Erhitzen nach Spritzen mit *p*-Toluolsulfonsäure zuerst violett, dann hellgelb. Xanthydrolyse-Reaktion [23] in beiden Fällen negativ, Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : violett \rightarrow blassgrau. Gleiche Färbung gab Acofriosid L (3). Massenspektrum vgl. Figur.

Spaltung mit verdünnter Säure. 75 mg Corchorosid B wurden in 5 ml Me und 5 ml 0,1 N wässriger H_2SO_4 40 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde im Vakuum auf 3 ml eingengt, mit 3 ml W versetzt und noch 60 Min. auf 85° erwärmt. Dann wurde erneut im Vakuum auf 3 ml eingengt, das auskristallisierte *Anhydrogenin* 3 abgenutscht, mit etwas W gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Reinigung wurden die 49 mg Kristalle in Chf-An gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Aus Be-Ae 26 mg Prismen, Smp. 210–218°, aus reinem Me Präp. TR-1425 in farblosen Blättchen, Smp. 208–217°. Die vereinigten Mutterlaugen gaben noch 14 mg weniger reine Kristalle und 9 mg halbkristalline Reste. Verarbeitung siehe unten.

Die saure wässrige Phase wurde 4mal mit je 10 ml Chf ausgeschüttelt. Die mit wenig W und Sodalösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Teile wurden im Vakuum eingedampft und gaben noch 3 mg amorphen Rückstand. Verarbeitung siehe unten.

Die verbliebene wässrige Phase wurde mit reinem $BaCO_3$ heiss neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 0,5 ml eingengt. Nach Zusatz von 0,5 ml Me wurde über ca. 5 mg gereinigter Kohle filtriert und mit 50-proz. Me nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der verbliebene farblose Sirup mit 2 Tropfen An vermischt und mit *L-Rhamnose-hydrat* angeimpft. Die sofort einsetzende Kristallisation wurde bei 0° beendet. Es wurde mit wenig An, dann mit An-Ac gewaschen. Ausbeute 12 mg farblose Kristalle, Smp. 73–84°, $[\alpha]_D^{25} = +7,3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,1$ in W); Endwert nach 17 Std. (photoelektrisch *Perkin-Elmer*-Polarimeter). Mischprobe nach DC. und PC. (Butanol/33% Wasser an Papier) identisch mit authentischem *L-Rhamnose-hydrat*.

Untersuchung der ungespaltenen Anteile. Die 9 mg halbkristallinen Reste (Mutterlaugen vom Anhydrogenin 3) wurden mit 3 mg amorphem, mit Chf ausgeschütteltem Material vereinigt und das Ganze (12 mg) an 1 g Al_2O_3 (*Woelm*, neutral) chromatographiert.

Die Fr. 1–3 (6 mg, eluiert mit Be und Be-Ae-(99:1) und -(98:2) gaben aus Me noch 4 mg reines *Dianhydro-periplogenin* (3), Smp. 208–215°.

Die Fr. 3–13 (eluiert mit Be-Ae-Gemischen, reinem Ae sowie Ae unter Zusatz von 2–15% «Gemisch»⁵⁾ gaben nur 2 mg amorphes Eluat, das im DC. mehrere Flecke zeigte (verworfen).

Die Fr. 14–18 (eluiert mit Ae + 30% «Gemisch» und reinem Gemisch) gaben 4 mg amorphes Eluat, im DC. zwei schwache Flecke, etwas polarer als *Dianhydro-periplogenin* (3) (verworfen).

Die Fr. 19–24 (eluiert mit «Gemisch») gaben 3,5 mg teilweise krist. Rückstand, der im DC. zwei *Kedde*-positive Stoffe zeigte mit Laufstrecken, die dem *Evomonosid* (15) ähnlich waren. Auf Kieselgel-H (*Merck*) mit Isopropylalkohol-Chf-(1:9) als Laufmittel, Sichtbarmachung durch Spritzen mit *p*-Toluolsulfonsäure und Erhitzen auf 110–120°, zeigten diese die folgenden R_f -Werte: 0,242 und 0,347. Gleichzeitig mitgelaufenes *Evomonosid* (15) lag dazwischen mit 0,305; Corchorosid B bei 0,240 und *Dianhydro-periplogenin* bei 0,89. Die zwei Flecke färbten sich genau wie *Evomonosid* sofort oliv-braun, während Corchorosid und *Dianhydro-periplogenin* zuerst violett, dann oliv-braun wurden.

Identifizierung des Dianhydro-periplogenins (3). Präp. TR-1425 zeigte Smp. 208–217°, $[\alpha]_D^{25} = -42,9^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,2$ in Chf) photoelektrisch bestimmt im *Perkin-Elmer*-Polarimeter. Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich und die zwei Präparate zeigten im PC. sowie im DC. gleiche Laufstrecken, auch die UV.-Spektren in Cyclohexan und in Alk waren gleich.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Meister, W. Stöcklin & T. Reichstein, *Helv.* 53, 2044 (1970).
- [2] M. Frèrejacque & M. Durgeat, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 238, 507 (1954).
- [3] W. Kreis, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* 40, 593 (1957).

⁵⁾ «Gemisch» = Mischung gleicher Teile Me, Chf u. Essigester.

- [4] *H. Muhr, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 403 (1954).
 [5] *J. L. Bretón, J. Delgado & A. G. Gonzáles*, *Chemistry & Ind.* **1959**, 513; *A. G. Gonzáles, J. L. Bretón-Funes & J. D. Benítez*, *Anales real Soc. españ. Física Quím.* **56 B**, 85 (1960); *Chem. Abstr.* **54**, 1957, (1960).
 [6] *P. Studer, S. K. Pavanaram, C. R. Gavilantes, H. Linde & K. Meyer*, *Helv.* **46**, 23 (1963).
 [7] *W. Schnelle & B. Tollens*, *Liebigs Ann. Chem.* **271**, 61 (1892).
 [8] *R. Tschesche, G. Snatzke, J. Delgado & A. G. Gonzales*, *Liebigs Ann. Chem.* **663**, 157 (1963).
 [9] *S. Spengel, E. Hauser, H. H. A. Linde, A. X. Vaz & K. Meyer*, *Helv.* **50**, 1893 (1967).
 [10] *S. Rangaswami & T. Reichstein*, *Helv.* **32**, 939 (1949).
 [11] *T. Reichstein & E. Weiss*, «The sugars of cardiac glycosides», *Advances Carbohydrate Chem.* **17**, 65–120 (1962), bes. p.99 usw., u. frühere Lit. daselbst.
 [12] *H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 985 (1953).
 [13] *M. L. Lewbart, W. Wehrli & T. Reichstein*, *Helv.* **46**, 505 (1963), bes. Tab. 5.
 [14] *A. Windhaus & G. Stein*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 2436 (1928).
 [15] a) *A. Meyrat & T. Reichstein*, *Pharmac. Acta Helv.* **13**, 135 (1948); b) *F. Šantavý & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 1655 (1948); c) *H. Hauenstein, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 87 (1953); d) *Ch. Tamm & J. P. Rosselet* (Struktur), *Helv.* **36**, 1309 (1953).
 [16] *J. Stanek, M. Černý, J. Kocourek & J. Pačák*, «The Monosaccharides», Academic Press, New York, London 1963 (Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag), p. 50 etc.
 [17] *W. Klyne*, *Proc. Biochem. Soc.* 288-th Meet., *Biochem. J.* **47**, xli (1950).
 [18] *E. Fischer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2985 (1894); **28**, 1158 (1895).
 [19] *E. Fischer, M. Bergmann & D. Rabe*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **53**, 2362 (1920).
 [20] *G. Spiteller*, *Z. analyt. Chem.* **197**, 1 (1963).
 [21] *P. Hauschild-Rogat, Ek. Weiss & T. Reichstein*, *Helv.* **50**, 2299 (1967).
 [22] *G. R. Duncan*, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
 [23] *M. Pesez*, *Ann. pharmac. franc.* **10**, 104 (1952).

210. Spectres de masse des composés organiques

5^e communication¹⁾

Perte de méthane et d'éthylène à partir des ions butyle

par Rémy Liardon et Tino Gäumann

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(28 VI 71)

Summary. The loss of methane and ethylene in the mass-spectrometric fragmentation of different isomeric butyl ions which originate from butyl halides has been studied. The different carbon atoms in *n*-butyl are already equivalent after 10^{-7} s, whereas the statistical distribution of the hydrogen atoms within the molecule can only be observed for the metastable peaks. A protonated cyclobutane structure is proposed as an intermediate product in the fragmentation of the *n*-butyl ion. The fragmentation of this model has been simulated by a computer. This allows prediction as to the time-scale of fragmentation. The comparison of this model fragmentation with that of isomeric butyl ions shows that, even in the decay of the tertiary butyl ion, the formation of the proposed rearranged cyclic structure competes favorably with the direct fragmentation.

1. Introduction. – Au cours de deux travaux précédents [1] [2], nous avons démontré que les ions du type alkyle, quoique formés la plupart du temps de manière spécifique à partir de paraffines marquées au deutérium, se décomposent générale-

¹⁾ 4^e communication, voir [1].