

3-EPI-PERIPILOGENIN: EIN NEUES CARDENOLID AUS ADONIS VERNALIS

PETER JUNIOR und MAX WICHTL

Institut für Pharmazeutische Biologie der Philipps-Universität, Deutschhausstraße 17½, D-3550 Marburg/L., West Germany

(Received 23 November 1979)

Key Word Index—*Adonis vernalis*; Ranunculaceae; 3-*epi*-periplogenine; new cardenolide; isolation; structure.

Abstract—The structure of 3-*epi*-periplogenin, a new cardenolide from the leaves of *Adonis vernalis* was elucidated, by UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS and comparison with known cardenolides, as 17β-(2',5'-dihydro-5'-oxo-3'-furyl)-5β-14β-androstane-3α,5β,14β-triol.

EINLEITUNG

Innerhalb der Gattung *Adonis* (Familie: Ranunculaceae), die sich durch ihren Gehalt an herzwirksamen Glykosiden charakterisieren läßt, zeichnet sich das Frühlings-Adonisröschen, *Adonis vernalis* L.—zumindest aufgrund bisheriger Untersuchungen — durch ein besonders komplexes Glykosidspektrum aus. So haben Pusz und Büchner [1, 2] in den Blättern 24, in den Blüten sogar 29 Cardenolide nachweisen können; davon sind allerdings erst 14 Verbindungen in ihrer Struktur bekannt, nämlich die Strophanthidin-glykoside Cymarin [3], k-Strophanthin-β [4], k-Strophanthosid [5], Strophanthidinfucosid [6], Desglucocheirotoxin und Strophanthidindigitalosid [7], das Strophanthidolderivat Cymarol [8], die Adonitoxigeninderivate Adonitoxin [9], 3'-O-Acetyladonitoxin [10], 2'-O-Acetyladonitoxin [11], das Adonitoxigenolglykosid Adonitoxol [12] sowie 16-OH-Strophanthanthidin [10], Vernadigin und 3-Acetylstrophadogenin [11].

Adonis vernalis ist somit die bisher einzige Art der Gattung *Adonis*, in der Glykoside der als Isomerenpaare aufzufassenden Genine Strophanthidin und Adonitoxigenin bzw. Strophanthidol und Adonitoxigenol nebeneinander vorliegen, während *Adonis amurensis* Radde et Regel zwar Cymarin und Cymarol [13], jedoch weder Adonitoxin noch Adonitoxol enthält. Hingegen ist *Adonis amurensis* die einzige Art der Gattung, in der mit Somalin (Digitoxigenin-cymarosid) [13] das Glykosid eines Genins ohne Sauerstofffunktion an C-Atom 19 des Steroidgrundkörpers nachgewiesen werden konnte.

Wie die Untersuchungen von Kubelka *et al.* [14] zur Biogenese von Cardenoliden in *Convallaria majalis* L. gezeigt haben, stellt die schrittweise Oxidation von C-Atom 19, also die Folge Me → CH₂OH → CHO, auf der Monoglykosidstufe (entgegen der lange Zeit hindurch angenommenen umgekehrten Reihenfolge) einen Hauptweg der Biosynthese der Convallaria-glykoside dar. Damit nimmt Periplorhamnosid als

Vorläufer von Convallatoxol, Convallatoxin und Lokundjosid, das durch α-Hydroxylierung an C-Atom 11 entsteht, eine Schlüsselstellung ein.

Ausgehend von der Tatsache, daß *Adonis amurensis* mit Somalin, Cymarol und Cymarin Glykoside von Geninen aller drei Oxidationsstufen enthält, erschien es uns von Interesse, das Glykosidspektrum von *Adonis vernalis* auf das Vorkommen von Geninen und Glykosiden mit kernständiger Me-Gruppe an C-Atom 10 zu untersuchen. Unsere Erwartungen konnten bestätigt werden durch die Isolierung und Identifizierung eines Cardenolidaglykons, 3-*epi*-Periplogenin **1**, aus dem Kraut von *Adonis vernalis*, über die wir im folgenden berichten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Ausgangsmaterial stand uns ein äthanolischer Extrakt aus dem blühenden Kraut von *Adonis vernalis* der Firma Chemische Werke Minden zur Verfügung, dessen Gesamtglykosidgehalt, berechnet als Adonitoxin, mit 0,39 g/100 ml ermittelt wurde (Baljetreaktion, Ausführung nach [15]). Durch SC an Al₂O₃ und anschließende präparative DC an Kieselgel G erhielten wir nach Kristallisation aus CHCl₃-MeOH in einer Ausbeute von 0,037% des Gesamtglykosidgehaltes ein Produkt, das in nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 211–214° resultierte, positive Kedde-Reaktion und mit Vanillin-H₂SO₄ eine blaugraue Farbreaktion ergab. Das zunächst als Substanz 'blau' bezeichnete Cardenolid [12] war aufgrund von dc Vergleichen in dem von uns für Genine und schwach polare Glykoside verwendeten Standardfließmittel (s. Experimentelles) nicht identisch mit den Aglykonen Sarmentogenin, Sarverogenin und Periplogenin, die mit Vanillin-H₂SO₄ ebenfalls Blaufärbung unterschiedlicher Schattierungen ergeben, sondern erwies sich als deutlich polarer. Da jedoch auch nach energischer Hydrolyse von **1** keine Zuckerkomponente nachzuweisen war, mußte es sich gleichfalls im ein Aglykon handeln.

Im FD-Massenspektrum lieferte **1** Peaks mit den Massenzahlen 391 (38%, entspr. $M+1$) und 390 (100%) und hat demnach bei Zugrundelegung eines C_{23} -Grundgerüstes die Summenformel $C_{23}H_{34}O_5$. Im Vergleich zu Digitoxigenin als einfachstem Cardenolidaglykon mit der Masse 374 spricht dieser Befund für das Vorliegen einer weiteren OH-Gruppe im Molekül. Das UV-Spektrum zeigte mit λ_{max}^{MeOH} 217 nm ($\log \epsilon = 4,06$) das für den Butenolidring charakteristische Maximum, im IR-Spektrum waren die Banden der OH-Valenzschwingung (3450 cm^{-1}) und des Butenolidringes (1815, 1755 und 1620 cm^{-1}) sichtbar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, TMS, δ -Werte), wegen der geringen Löslichkeit in CDCl_3 , im Lösungsmittelgemisch $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (3:2) aufgenommen, zeigte folgende Signale: 0,88 ppm (s, 6 H, Me an C-10 und C-13), 2,81 (m, 1H, 17 α -H), 3,98 (breites m, $W_{1/2} = 21$ Hz, 1H, 3 β -H), 4,82 und 5,06 (AB-Spektrum, $J = 18$ Hz, 2H, C-21) und 5,92 (t, $J = 1,5$ Hz, 1H, C-22). Die für die Protonen an C-Atom 17 und 22 ermittelten chemischen Verschiebungen stehen in sehr gutem Einklang mit den Ergebnissen von Tori und Aono [16] (60 MHz-Spektren in CDCl_3), die Signale des AB-Systems der Protonen von C-Atom 21, in 60 MHz-Spektren aufgrund ungünstiger Signal/Rausch-Verhältnisse oft nur als Quartett auszumachen, erscheinen wie z.B. im 100 MHz-Spektrum des Procerosids [17] an der üblichen Stelle. Ein bei Verwendung des Lösungsmittelgemisches $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ eventuell zu erwartender Lösungsmittelleffekt war somit nicht zu beobachten. Bei der Beurteilung der Verknüpfung des Butenolidringes, der Ringe C und D des Steroidgrundgerüstes sowie der Substitution dieser beiden Ringe kommt der Signallage des Protons an C-Atom 17 eine Schlüsselstellung zu [16]: Derivate von 5 β ,14 β - und 5 β ,14 α -Cardenoliden lassen keine separaten Signale für das 17 α -Proton erkennen, während 14 β -OH-5 β ,14 β -Cardenolide ohne Substituenten an zu C-Atom 17 benachbarten C-Atomen ein Multiplett bei 2,80–2,84 ppm zeigen. Hydroxylierung der C-Atome 12 bzw. 16 verschiebt das Signal des 17 α -Protons zu tieferem Feld. Bei 5 β ,14 β ,17 α -Cardenoliden mit 14 β -ständiger OH-Gruppe tritt das 17 β -Proton bei 3,22–3,25 ppm in Resonanz.

Demnach enthält **1** einen β -ständigen Butenolidring und, da die Ringe C und D cis-Vernüpfung aufweisen, eine β -ständige OH-Gruppe an C-Atom 14. Darüberhinaus sind die C-Atome 12, 15 und 16 nicht substituiert.

Besondere Bedeutung kommt der Signallage der Protonen von C-Atom 19 zu. Die Resonanzen beider kernständiger Me-Gruppen, am C-Atom 10 und 13, fallen bei einem für die 19 Me-Gruppe mit 0,88 ppm

ungewöhnlich hohem Feld zusammen. Dieser Befund kann, da Lösungsmittelleffekte offensichtlich auszuschließen sind, nur dahingehend interpretiert werden, daß das Steroidgrundgerüst durch eine OH-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zur 19 Me-Gruppe substituiert sein muß. Formal kommen demnach die C-Atome 1, 5, 9 und 11 in Betracht, doch waren aufgrund der Tatsache, daß das Spektrum im Bereich von etwa 3,5–5 ppm keine weiteren Signale eines Protons zeigte, die Positionen 1 und 11 auszuschließen, es sollte sich somit um eine tertiäre OH-Gruppe handeln. Durch Inkrementrechnungen anhand der in [18] tabellierten Daten konnte Position 9 ebenfalls eliminiert werden, da Hydroxylierung von C-Atom 9 das Signal der 19 Me-Gruppe in 5 α - und 5 β -Steroiden deutlich zu tieferem Feld verschiebt. Mit gleicher Begründung schied das Vorliegen einer 5 α -OH-Gruppe und damit trans-Verknüpfung der Ringe A und B aus. Da **1** aufgrund von dc Vergleichen und unterschiedlichem Schmp. nicht mit Periplogenin (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-5 β ,14 β -card-20(22)-enolid) identisch war, andererseits Einführung einer 5 β -OH-Gruppe nach [16] allein nicht das Auftreten des Signals von 19 Me bei so hohem Feld bewirkt, konnte das Molekül keine 3 β -OH-Gruppe enthalten. Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Digitoxigenin und 3-epi-Digitoxigenin im Hinblick auf Lage und Multiplizität der Signale des 3 α - bzw. 3 β -Protons [19], so wird der Einfluß einer α -ständigen OH-Gruppe deutlich: Das axiale 3 β -Proton im 3-epi-Digitoxigenin (3,58, breites m, $W_{1/2} = 20$ Hz) erfährt relativ zum äquatorialen 3 α -Proton im Digitoxigenin (4,02, s, $W_{1/2} = 8$ Hz) eine Verschiebung zu höherem Feld. Die Stellung des Protons an C-Atom 3 im Spektrum von **1** bei 3,98 ppm (breites m, $W_{1/2} = 21$ Hz) muß demnach axial sein, die Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich zum 3 β -Proton des 3-epi-Digitoxigenins liegt im Effekt der ebenfalls axial angeordneten 5 β -OH-Gruppe begründet [20]. Die Inkrementrechnung nach [16] für **1** als 3 α ,5 β ,14 β -Trihydroxy-5 β ,14 β -card-20(22)-enolid bezüglich der kernständigen Me-Gruppe, ausgehend von 3 β -Acetyl-periplogenin als Modellspezies, zeigt gute Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte (Tabelle 1).

Das durch Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten erzielte Ergebnis war insofern noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, als die Inkremeante der 3 α - und 5 β -OH-Gruppe unabhängig voneinander berücksichtigt sind, ein möglicher Einfluß der Kombination beider Substituenten jedoch mangels fehlender Daten nicht in die Rechnung eingeht.

Zur weiteren Sicherung des Ergebnisses diente das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **1**, aufgenommen in $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (3:2), ein Lösungsmittelgemisch, das auch von Tori et al. [21] zur Spektroskopie verschiedener Cardenolidaglykone verwendet wurde. Da zur Untersuchung nur 3,5 mg Substanz, gelöst in 0,3 ml Lösungsmittel, zur Verfügung standen, war mit Abweichungen der chemischen Verschiebungen infolge eines Konzentrationseffektes zu rechnen [22]. Zur Ermittlung des Ausmaßes der Abweichung nahmen wir zum direkten Vergleich das Spektrum von Digoxigenin in gleicher Konzentration auf. Der erwartete Konzentrationseffekt ließ alle C-Atome bei höherem Feld (0,1–0,5 ppm) in Resonanz treten. Darüberhinaus erwies es sich als notwendig, die von Jones et al. [23]

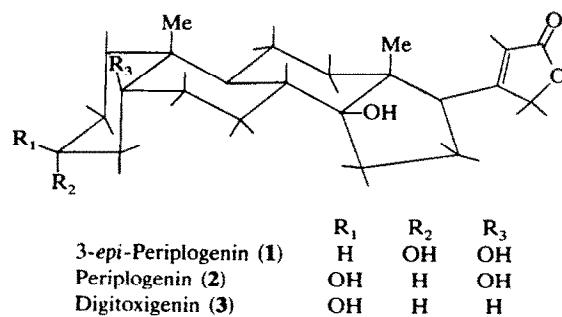


Tabelle 1. Inkrementrechnung der ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen der 18 Me- und 19 Me-Gruppe von 3-*epi*-Periplogenin nach [16]

| Produkt | 18 Me (ppm) | 19 Me (ppm) |
|--------------------------------------|-------------|-------------|
| 3 β -Acetylperiplogenin | 0,88 | 0,97 |
| - 3 β -OAc: | - 0,01 | - 0,06 |
| 3 α -OH: | 0,01 | - 0,04 |
| Ber. für 3- <i>epi</i> -Periplogenin | 0,88 | 0,87 |
| Gef. | 0,88 | 0,88 |

veröffentlichten Spektren von Digitoxigenin und Periplogenin, aufgenommen in CDCl_3 (0,1 M), zum Vergleich mit dem von **1** heranzuziehen, wobei aufgrund eines Lösungsmittelleffektes eine Verschiebung der Signale von **1** zu tieferem Feld in Betracht zu ziehen war. Dieser Effekt zeigte sich jedoch ausschließlich bei den C-Atomen des Butenolidringes, wie die Befunde von Tori *et al.* [21] bestätigten. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **1** und Periplogenin **2** sowie Digitoxigenin **3** nach [23] sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Zuordnung der Signale für **1** erfolgte anhand des 'off-resonance' entkoppelten Spektrums und durch Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen bekannter Steroide [22]. Das Spektrum beweist zunächst das Vorliegen von 23 C-Atomen, durch Überlagerung sind jedoch nur 22 Signale sichtbar. Die Multiplizität der überlagerten Signale wurde mit Hilfe eines in $\text{DMSO}-d_6$ aufgenommenen 'off-resonance' entkoppelten Spektrums ermittelt (s. Experimentelles). Neben den Signalen zweier kernständiger Me-Gruppen und der C-Atome des Butenolidringes sind drei C-Atome nachzuweisen, die durch eine OH-Gruppe substituiert sind. Damit bestätigt sich der ms Befund, daß **1** die Summenfor-

mel $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5$ zukommt. Die Signale bei 74,91 und 85,01 ppm bleiben nach 'off-resonance'-Entkopplung Singulets, womit das Vorhandensein von zwei tertiären OH-Gruppen im Molekül bewiesen ist. Von den für die zusätzliche OH-Gruppe formal möglichen Positionen 5, 8, 9 und 17 entfallen 8, 9 und 17, da das Signal von C-Atom 14 im Vergleich mit den Resonanzen von Digitoxigenin und Periplogenin keine Verschiebung erfährt. Hydroxylierung einer der drei Positionen würde C-Atom 14 um ± 5 ppm verschieben, im Falle von Position 17 sollten auch die Signale des Butenolidringes einer deutlichen Verschiebung unterliegen. Im Vergleich zum Spektrum des Digitoxigenins tritt die 19 Me-Gruppe von **1** bei um 7,74 ppm höherem Feld in Resonanz—charakteristisch für einen 'y-gauche'-Effekt [24]—, die C-Atome 7 und 9 zeigen den gleichen Tieffeld-Effekt wie die des Periplogenins. Bei Hydroxylierung von C-Atom 9 würde die 19 Me-Gruppe einen wesentlich geringeren 'y-trans'-Effekt aufweisen. Somit enthält **1** an C-Atom 5 eine β -ständige OH-Gruppe, die Ringe A und B sind demnach *cis*-verknüpft. Auffällige Unterschiede zeigen die Spektren von Periplogenin und **1** lediglich in den Resonan-

Tabelle 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen von 3-*epi*-Periplogenin, Periplogenin und Digitoxigenin (int. Standard TMS)

| C-Atom | 3- <i>epi</i> -Periplogenin | Periplogenin* | Digitoxigenin* |
|--------|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 29,59 <i>t</i> | 24,85 ^c | 29,65 |
| 2 | 29,59 <i>t</i> | 27,94 | 27,91 ^d |
| 3 | 67,22 <i>t</i> | 67,98 | 66,87 |
| 4 | 41,33 <i>t</i> | 36,92 ^b | 33,36 ^c |
| 5 | 74,91 <i>s</i> | 74,64 | 36,00 ^a |
| 6 | 36,16 <i>t</i> | 35,23 ^b | 26,49 ^d |
| 7 | 23,77 <i>t</i> | 23,74 ^c | 21,35 ^b |
| 8 | 40,80 <i>d</i> | 40,80 ^a | 41,82 |
| 9 | 38,92 <i>d</i> | 39,02 ^a | 35,51 ^a |
| 10 | 39,68 <i>t</i> | 40,71 | 35,42 |
| 11 | 21,13 <i>t</i> | 21,52 | 21,18 ^b |
| 12 | 39,86 <i>t</i> | 40,02 | 40,04 |
| 13 | 49,37 <i>s</i> | 49,48 | 49,62 |
| 14 | 85,01 <i>s</i> | 85,37 | 85,50 |
| 15 | 32,70 <i>t</i> | 33,00 | 33,13 ^c |
| 16 | 26,83 <i>t</i> | 26,84 | 26,91 |
| 17 | 49,55 <i>d</i> | 50,74 | 50,96 |
| 18 | 15,67 <i>q</i> | 15,72 | 15,79 |
| 19 | 15,96 <i>q</i> | 16,72 | 23,70 |
| 20 | 175,36 <i>s</i> | 174,49 | 174,50 |
| 21 | 73,79 <i>t</i> | 73,49 | 73,45 |
| 22 | 117,30 <i>d</i> | 117,66 | 117,66 |
| 23 | 175,59 <i>s</i> | 174,49 | 174,50 |

*Nach [23], die mit a-d bezeichneten Signale sind austauschbar.

zen der C-Atome 1, 2 und 4, die für **1** jeweils zu tieferem Feld verschoben erscheinen. Dieser Effekt ist zweifelsfrei auf das Vorliegen einer α -ständigen OH-Gruppe an C-Atom 3 zurückzuführen, wie die Vergleiche mit bekannten 5β -Steroiden belegen [22]. Weitere Hinweise hierauf liefern auch die geringen, aber dennoch signifikanten Verschiebungen der C-Atome 6 zu tieferem und 10 zu höherem Feld.

Die Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten führt damit zu einem übereinstimmenden Ergebnis, das die Identität von Substanz 'blau' mit 3-*epi*-Periplogenin eindeutig sichert. Dieses Ergebnis steht auch in Einklang mit dem chromatographischen Verhalten des 3-*epi*-Periplogenins: Die Ursache für die geringe Polarität des Periplogenins liegt nach Befunden von Fechtig *et al.* [25] in der Bildung von intramolekularen H-Brücken zwischen den axialen OH-Gruppen der C-Atome 3 und 5, da das nach Oxidation an C-Atom 3 erhaltene Periplogenon im Gegensatz zu 3-Ketoverbindungen aus Cardenoliden ohne 5β -OH-Gruppe polareren Charakter aufweist. Aufgrund der äquatorialen OH-Gruppe an C-Atom 3 ist 3-*epi*-Periplogenin offenbar nicht zur Ausbildung intramolekularer H-Brüken befähigt, sodaß die Polaritätsdifferenz der beiden Epimere hierin ihre Erklärung findet.

In den Kapiteln über Struktur-Wirkungsbeziehungen bei Cardenoliden und Bufadienoliden in 'Baumgarten: Die herzwirksamen Glykoside' [26], ein Werk, das bis heute seine Bedeutung aufgrund der umfangreichen und detaillierten Darstellung herzglykosidhaltiger Pflanzen und ihrer Inhaltsstoffe bewahrt hat, finden einige 3-*epi*-Verbindungen, unter ihnen auch 3-*epi*-Periplogenin, Erwähnung. Da weiterhin die Glykoside 3-*epi*-Emicyamarin und 3-*epi*-Periplocyamarin aufgeführt sind, wobei jedoch Literaturhinweise bezüglich des Vorkommens und der Isolierung fehlen, andererseits die Cardenolide Alloperiplogenin [27], Alloemicyamarin [28] und Alloperiplocyamarin [29] nicht erwähnt sind, steht zu vermuten, daß es sich um die entsprechenden 17α -Verbindungen handeln sollte.

Einer Mitteilung von Herrn Prof. Reichstein verdanken wir den Hinweis, daß 3-*epi*-Periplogenin bisher noch nicht natürlich vorkommend aufgefunden wurde, sodaß dieses Cardenolid erstmals aus *Adonis vernalis* isoliert und identifiziert worden ist.

Zur Klärung der Frage, ob sich die Übereinstimmung zwischen *Adonis vernalis* und *Convallaria majalis* auf eine gewisse Ähnlichkeit im Glykosidmuster beschränkt oder sich möglicherweise auch auf die Biogenese der herzwirksamen Glykoside erstreckt, bedarf es zunächst einer weiteren Auftrennung des Glykosidkomplexes von *Adonis vernalis* im Bereich der mittel bis stark polaren Cardenolide. Anhand chromatographischer Untersuchungen in diesem Bereich konnten Glykoside des Strophanthidols und möglicherweise auch des 3-*epi*-Periplogenins bereits nachgewiesen, jedoch noch nicht isoliert werden.

EXPERIMENTELLES

Die NMR-Spektren wurden im Fourier-Transform-Verfahren aufgenommen, der Schmp. ist unkorrigiert angegeben.

Extraktion. Zur Aufarbeitung gelangten 3,5 l. Adonisextrakt (EtOH-Gehalt ca 35%) entsprechend 13,65 g Gesamtglykosiden, berechnet als Adonitoxin. Zur Vorreinigung wurden Ballaststoffe mit Bleiacetatlösung und im Filtrat überschüssige Bleionen mit Dinatriumhydrogenphosphatlösung ausgefällt (jeweils 10 proz. wäßrige Lösungen). Die resultierende gelb gefärbte Lösung wurde i. Vak. auf 2 l. eingeeignet und zur Gewinnung der Glykoside mit CHCl_3 , $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ (2:1) und $\text{CHCl}_3\text{-EtOH}$ (3:2) ausgeschüttelt. Die CHCl_3 -Fraktion, Aglycone und schwach polare Glykoside enthaltend, unterzogen wir einer sc Trennung: 5 kg Al_2O_3 neutral, Aktivitätsstufe II, 70×10 cm Säule, 11,5 g CHCl_3 -Extrakt (entspr. 2,1 g Gesamtglykoside), Fraktionsgröße 2,5 l. Als mobile Phase diente CHCl_3 mit steigendem Anteil an MeOH. Der Rückstand der durch Vereinigung aller Fraktionen mit Zusatz von 1% MeOH erhaltenen Sammelfaktion lieferte nach präparativer DC an Kieselgel G im System $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-H}_2\text{O}$ (85:14:1) und mehrmaligem Umkristallisieren aus $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ neben 9 mg (0,066%) Strophanthidin 5 mg (0,037%) 3-*epi*-Periplogenin (**1**): lange farblose Nadeln vom Schmp. 211–214°, $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (390), FD-Massenspektrum 390 (100%). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ('off-resonance' entkoppelt, 25 MHz, in DMSO-d_6 , TMS als int. Stand. δ -Skala): 176,40 (s, C-20), 173,92 (s, C-23), 116,32 (d, C-22), 83,91 (s, C-14), 73,14 (t und s, C-21 und C-5), 66,13 (t, C-3), 50,19 (d, C-17), 49,41 (s, C-13), 32,36 (t, C-15), 30,31 (t, C-2), 29,68 (t, C-1), 26,46 (t, C-16), 23,68 (t, C-7), 21,00 (t, C-11), 16,28 (q, C-19) und 15,79 (q, C-18). Die Resonanzen der C-Atome 4, 6, 8, 9, 10 und 12 sind von den Signalen des Lösungsmittels überlagert.

Anerkennungen—Wir danken Herrn Prof. Dr. T. Reichstein, Basel für die Überlassung von Vergleichssubstanzen, Herrn Dr. K. Steinbach, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dr. S. Berger, ebenfalls Fachbereich Chemie, für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie der Firma Chemische Werke Minden für die Überlassung des Adonisauszuges.

LITERATUR

- Pusz, A. und Büchner, S. (1962) *Arzneim.-Forsch.* **12**, 932.
- Pusz, A. und Büchner, S. (1963) *Arzneim.-Forsch.* **13**, 409.
- Reichstein, T. und Rosenmund, H. (1943) *Pharm. Acta Helv.* **15**, 150.
- Kolesnikov, D. G. und Bugrim, N. A. (1960) *Med. Prom. SSSR* **14**, Nr. 7, 27 ref. (1961) *Chem. Abstr.* **55**, 10801 h.
- Görlich, B. (1965) *Arzneim.-Forsch.* **15**, 493.
- Wichtl, M., Jentzsch, K. und Türk, E. (1972) *Monatsh. Chem.* **103**, 889.
- Junior, P. (1977) *Arch. Pharm.* **310**, 905.
- Junior, P. (1978) *Diss. Marburg*.
- Katz, A. und Reichstein, T. (1947) *Pharm. Acta Helv.* **22**, 437.
- Cekan, Z. und Pitra, J. (1960) *Chem. Ind.* **41**, 497.
- Polakova, A. und Cekan, Z. (1963) *Chem. Ind.* **44**, 1766.
- Cserep, A., Masler, L., Sikl, D. und Bauer, S. (1964) *Chem. Zvesti* **18**, 273; (ref. (1964) *Chem. Abstr.* **61**, 9572 a).

13. Ponomarenko, A. A., Komissarenko, N. J., Stukkei, K. L. und Korsennikova, E. P. (1974) *Rastit. Resur. (Leningrad)* **10**, 63.
14. Kubelka, W., Kopp, B., Jentzsch, K. und Ruis, H. (1976) *Phytochemistry* **16**, 687.
15. Türk, E. (1971) *Diss. Wien.*
16. Tori, K. und Aono, K. (1965) *Annu. Rep. Shionogi Res. Lab.* **15**, 130.
17. Brüscheiler, F., Stöcklin, W., Stöckel, K. und Reichstein, T. (1969) *Helv. Chem. Acta* **52**, 2086.
18. Tori, K. und Aono, K. (1964) *Annu. Rep. Shionogi Res. Lab.* **14**, 136.
19. Bulger, W. H., Stohs, S. J. und Wheeler, D. M. S. (1974) *Biochem. Pharmacol.* **23**, 921.
20. Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. und Simon, W. (1976) *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Springer, Berlin.
21. Tori, K., Ishii, H., Wolkowski, Z. W., Chachaty, C., Sangaré, M., Piriou, F. und Lukacs, G. (1973) *Tetrahedron Letters* 1077.
22. Blunt, J. W. und Stothers, J. B. (1977) *Org. Magn. Reson.* **9**, 439.
23. Jones, A., Velicky, I. A. und Ozubko, R. S. (1978) *Lloydia* **41**, 476.
24. Wehrli, F. W. und Wirthlin, T. (1976) *Interpretation of Carbon-13 Spectra*. Heyden, London.
25. Fechtig, B., v. Euw, J., Schindler, O. und Reichstein, T. (1960) *Helv. Chim. Acta* **43**, 1570.
26. Baumgarten, G. (1963) *Die herzwirksamen Glykoside*. VEB Georg Thieme, Leipzig.
27. Lamb, J. D. und Smith, S. (1936) *J. Chem. Soc.* 442.
28. Jacobs, W. A. und Bigelow, N. W. (1933) *J. Biol. Chem.* **99**, 521.
29. Katz, A. und Reichstein, T. (1945) *Helv. Chim. Acta* **28**, 476.