

ISOLIERUNG UND STRUKTUR DER CUCURBITACINE AUS *BRYONIA DIOICA*

H. RIPPERGER

Institut für Biochemie der Pflanzen des Forschungszentrums für Molekularbiologie und Medizin der Akademie der
Wissenschaften der DDR, Halle (Saale), DDR

(Received in Germany 26 August 1975; Received in the UK for publication 2 January 1976)

Zusammenfassung—In *Bryonia dioica* kommen die Bitterstoffe Cucurbitacin I (1), I (2), Bryoamarid (6), 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (7), 25-O-Acetyl-bryoamarid (8) und Elaterinid (9) vor. Die Struktur von Bryoamarid und 25-O-Acetyl-bryoamarid wurde ermittelt.

Abstract—In *Bryonia dioica* the bitter principles cucurbitacin I (1), I (2), bryoamaride (6), 2-O- β -D-glucopyranosyl-cucurbitacin I (7), 25-O-acetyl-bryoamaride (8), and elaterinide (9) have been found to occur. The structures of bryoamaride and 25-O-acetyl-bryoamaride were established.

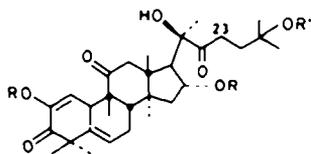
Über die Bitterstoffe in der Wurzel der roten Zaunrübe, *Bryonia dioica* Jacq., liegen unterschiedliche Angaben vor. Rehm und Mitarbeiter¹ wiesen papierchromatographisch die Cucurbitacine B, D, E und I nach; Gmelin² isolierte jedoch die Cucurbitacine L, J, K und Tetrahydro-cucurbitacin I; Duncan und Mitarbeiter³ erhielten zusätzlich Dihydro-cucurbitacin B. Über das Vorkommen des Glucosids Bryoamarid berichteten Tunmann und Wienecke.⁴ Sie stellten fest, dass das Aglykon "grosse Ähnlichkeit mit dem Cucurbitacin L" besitzt.

Im folgenden wird über die Isolierung bzw. den Nachweis von Cucurbitacin I (1), I (2), Bryoamarid (6), 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (7), 25-O-Acetyl-bryoamarid (8) und Elaterinid (9) berichtet. Die Struktur von Bryoamarid und 25-O-Acetyl-bryoamarid wurde ermittelt.

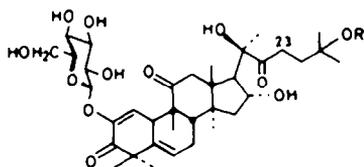
Nach dem Zerkleinern der Wurzeln mit einer Flügelfräse wurde der Pflanzenbrei sofort mit Methanol übergossen, um Glykosidspaltung zu vermeiden (vgl. Lit.⁵). Während der Kieselgelchromatographie wurden Cucurbitacin I und I (1 und 2), 25-O-Acetyl-bryoamarid und Elaterinid (8 und 9) bzw. Bryoamarid und 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (6 und 7) jeweils gemeinsam eluiert. Bei der Dünnschichtchromatographie der 25-Hydroxy-Verbindungen zeigten die Δ^{21} -ungesättigten Verbindungen 2 und 7 einen etwas höheren R_f -Wert als die gesättigten Verbindungen 1 und 6, was auf eine 25-OH \cdots Δ^{21} -Wasserstoffbrücke zurückgeführt werden kann.[†] Die Unterschiede sind jedoch so gering, dass bei Gemischen jeweils nur ein Fleck beobachtet wurde, dessen Bereiche nach Behandlung mit Vanillin-Reagens unterschiedliche Farbe aufwies.[‡] 25-O-Acetyl-bryoamarid (8) und Elaterinid (9) besitzen gleichen R_f -Wert und unterscheiden sich nur in der Farbreaktion mit Vanillin-Phosphorsäure.

Bei der Extraktion der Aglykon-Fraktion mit Natronlauge⁷ wurde Cucurbitacin I in zwei polarere Verbindungen umgewandelt, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um die Hydratisierungsprodukte Cucurbitacin J und K handelt (vgl. Lit.⁶). Anschliessend konnte Cucurbitacin I chromatographisch abgetrennt werden. Die Überführung von Cucurbitacin I in die Cucurbitacine J und K steht mit den Ergebnissen von Gmelin² in Einklang, der die Diosphenole mit Natronlauge extrahierte und statt Cucurbitacin I die Cucurbitacine J und K isolierte. Cucurbitacin I (2) haben wir als Diacetat 3 von 2,16-Di-O-acetyl-cucurbitacin L abgetrennt und identifiziert.

Eine Trennung von Bryoamarid (6) und der entsprechenden Δ^{21} -ungesättigten Verbindung 7 war nicht möglich. Bei der Hydrierung des Gemischs in Gegenwart von Palladium auf Calciumcarbonat wurde 0.25 Moläquivalent Wasserstoff aufgenommen. Man erhielt eine einheitliche Verbindung. Diese wurde aus 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (7) durch Hydrierung unter gleichen Bedingungen synthetisiert. Dabei wurde 1 Moläquivalent Wasserstoff verbraucht. Unter diesen Verhältnissen wird ein Mol Wasserstoff selektiv an die Δ^{21} -Doppelbindung von Cucurbitacin I addiert.⁷ Deshalb muss angenommen werden, dass das Hydrierprodukt aus 7 die Struktur 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (6) hat. Bei Sättigung der Δ^1 -Doppelbindung wäre eine stark



- 1 R = R' = H
- 2 R = R' = H, Δ^{21}
- 3 R = Ac, R' = H, Δ^{21}
- 4 R = H, R' = Ac
- 5 R = H, R = Ac, Δ^{21}



- 6 R = H
- 7 R = H, Δ^{21}
- 8 R = Ac
- 9 R = Ac, Δ^{21}

[†]Bezüglich Wasserstoffbrücken bei Allylalkoholen vgl. Lit.⁸

[‡] Δ^{21} -Cucurbitacine geben violette, 23,24-Dihydro-cucurbitacine gelbe Flecke.⁹

positive Drehungsverschiebung zu erwarten, die nicht beobachtet wurde. **6** stimmt in den Eigenschaften weitgehend mit Bryoamarid⁴ überein.⁴ Entsprechend der Wasserstoffaufnahme von 0.25 Moläquivalent betrug das Verhältnis von **6** und **7** im isolierten Präparat 3:1.

25-O-Acetyl-bryoamarid (**8**) und Elaterinid (**9**) liessen sich durch Verteilungschromatographie an Sephadex I.H.20 bei Verwendung des Systems Essigester/Wasser/Benzin/Methanol (44:31:16:9) gut trennen. Durch Einwirkung von Esterase aus Kartoffelknollen⁴ wurde 25-O-Acetyl-bryoamarid (**8**) in Bryoamarid (**6**) übergeführt. Spaltung von **8** mit Cellulase lieferte 23,24-Dihydro-cucurbitacin E (**4**), das bisher noch nicht in der Natur gefunden wurde. Die Struktur des Aglykons **4** ergab sich auf Grund von Synthese und spektroskopischen Daten. Hydrierung von Cucurbitacin E (**5**) in Gegenwart von Palladium auf Calciumcarbonat lieferte nach Aufnahme von 1.1 Moläquivalent Wasserstoff die Dihydro-Verbindung **4**. Die für Diosphenole typische IR-Bande⁹ liegt bei 1665 cm⁻¹. Im Massenspektrum fehlt erwartungsgemäss¹⁰ das Molekülion. Typische Peaks erwiderten sich bei *m/e* = 498 (Abspaltung von Essigsäure), 480 (Abspaltung von Essigsäure und Wasser) und 401 (Bindungsbruch zwischen C-20 und C-22). Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale der olefinischen Protonen an C-1 und C-6 bei δ = 5.98 und 5.81 ppm als Dublett bzw. Multiplett zu erkennen. Die Überführung von 25-O-Acetyl-bryoamarid (**8**) in Bryoamarid (**6**) und 23,24-Dihydro-cucurbitacin E (**4**) bewies die Struktur von **8**. Analog ergab Elaterinid (**9**) 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (**7**) und Cucurbitacin E (**5**). **9** erwies sich nach Drehwert, IR-Spektrum und dünnstichtchromatographischem Verhalten als identisch mit authentischem Elaterinid.¹¹

Die $\Delta^{1,2}$ -ungesättigten Glykoside **7** und **9** unterscheiden sich von den 23,24-Dihydro-Verbindungen **6** und **8** in den UV-Spektren: **7** und **9** haben das Absorptionsmaximum bei 237 nm ($\log \epsilon$ = 4.15 - 4.24), **6** und **8** dagegen bei 258 nm ($\log \epsilon$ = 3.72 - 3.81).

Neben den Cucurbitacinen wurde Bryonolsäure isoliert, die bereits aus *B. dioica* erhalten wurde.¹²

Bei der analogen Untersuchung der Wurzeln von *Bryonia alba* L. (Herkunft Bennstedt bei Halle/Saale) konnten Cucurbitacine nicht isoliert oder dünnstichtchromatographisch nachgewiesen werden (vgl. dagegen Lit.¹³).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Wenn nicht anders angegeben, wurden die spezifischen Drehungen in CHCl₃, die IR-Spektren mit einem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in KBr und die UV-Spektren mit einem Zeiss-Specord UV VIS in Äthanol gemessen. Die Dünnschichtchromatographie erfolgte an Kieselgel GF₂₅₄ (Merck), die Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, 0.05-0.2 mm) oder Sephadex I.H.20 (Pharmacia). Die Substanzen wurden auf Grund der Fluoreszenzlösung und zusätzlich durch eine 1 proz. Lösung von Vanillin in 50 proz. Phosphorsäure bei 120°C nachgewiesen. Zur Entwicklung der DC-Platten diente Chloroform/Methanol (4:1) - CM-4:1 oder Chloroform/Methanol (9:1) = CM-9:1.

Extraktion von Pflanzenmaterial. Die Wurzeln wurden im September in der Umgebung von Landsberg und Gröbers bei Halle (Saale) gesammelt. 20 kg wurden mit einer Flugelröse

zerkleinert, sofort in 60 l Methanol eingebracht, nach 24 h abgesaugt und noch zweimal je 48 h mit Methanol extrahiert. Nach Abdestillieren des Methanols i. Vak. wurde die verbleibende wassr. Lösung (15 l) viermal mit Chloroform/Äthanol (2:1) extrahiert. Einengen des Extrakts i. Vak. ergab einen amorphen, bitter schmeckenden Rückstand (301 g, 1.5%).

Chromatographie des Rohextrakts. 30 g Substanz wurden an 600 g Kieselgel chromatographiert. Die Fraktionen (zu 300 ml) 1-6 wurden mit Chloroform, 7-12 mit Chloroform/Methanol (19:1), 13-25 mit Chloroform/Methanol (9:1) und 26-33 mit Chloroform/Methanol (4:1) eluiert.

Cucurbitacin I. (1). Der Rückstand der Fraktionen 13-15 (vgl. Chromatographie des Rohextrakts) wurde an Sephadex I.H.20 unter Verwendung des Lösungsmittelsystems Benzin/Essigester/Methanol/Wasser (90:72:36:6.3) chromatographiert. Das Sephadex wurde mit der wassr. Phase des Gemischs 15 h gequollen und die wassr. Phase in einem Säulenrohr durch die organische Phase verdrängt. Die organische Phase diente zum Aufbringen der Substanz auf die Säule und zur Elution. Der Rückstand der Fraktionen vom R_f = 0.50 (CM-9:1, Fluoreszenzlösung, gelbe und an der Spitze des Flecks violette Farbreaktion mit Vanillin) wurde in CHCl₃ gelöst und fünfmal mit 5 proz. NaOH ausgeschüttelt. Man säuerte die wassr. Lösung mit Salzsäure an und extrahierte mit CHCl₃. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingeengt: R_f = 0.50 (Hauptprodukt, Fluoreszenzlösung, gelbe Farbreaktion mit Vanillin), 0.42 und 0.35 (beide Fluoreszenzlösung, violette Farbreaktion mit Vanillin). Man chromatographierte erneut an Kieselgel. Nach Waschen der Säule mit Chloroform wurde **1** (R_f = 0.50) mit Chloroform/Methanol (49:1) eluiert. Aus 50 proz. Methanol kristallisierten 187 mg feine Nadeln (0.01%) vom Schmp. 125-130°C und $[\alpha]_D^{20}$ = -42.9° (c = 1.16) [Lit.: Schmp. 122-128°C,² ca. 140°C nach Sintern bei 120°C,¹⁴ $[\alpha]_D^{20}$ = -49°¹⁴]. IR-Spektrum: 1691 (11-, 22-Keton), 1664 cm⁻¹ (Diosphenol), identisch mit einem publizierten Spektrum von **1**.² Das dünnstichtchromatographische Verhalten stimmte mit dem von audent **1** überein.

2,16-Di-O-acetyl-cucurbitacin I (3). Der Rückstand der Fraktionen 13-15 (erneute Chromatographie von 30 g Rohextrakt) wurde 15 h mit Acetanhydrid/Pyridin (1:1) acetyliert. Der nach üblicher Aufarbeitung gewonnene Rückstand enthielt zwei Produkte vom R_f = 0.39 [Äther/Essigester (4:1), Fluoreszenzlösung, violette Farbreaktion mit Vanillin] und 0.30 (Hauptprodukt, Fluoreszenzlösung, gelbe Farbreaktion mit Vanillin). Die Verbindung vom R_f = 0.39 wurde durch präparative Schichtchromatographie an 70 Kieselgel-GF₂₅₄-Platten (10 x 20 x 0.1 cm; Äther/Essigester (4:1)) isoliert. Nach Elution mit Essigester kristallisierten aus Essigester/n-Hexan 155 mg Nadeln vom Schmp. 246-252°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{20}$ = -77.3° (c = 0.96) [Lit.¹⁵: Schmp. 249-251°C (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$ = 82°]. IR-Spektrum: 1768 (Enolacetat), 1741 (16-OAc), 1696 (3-, 11-, 22-Keton), 1631 (Δ^1, Δ^2), 1242 (16-OAc), 1210 cm⁻¹ (Enolacetat).

Bryonolsäure. Der Rückstand der Fraktionen 13-15 (erneute Chromatographie von 30 g Rohextrakt) wurde noch einmal an Kieselgel chromatographiert. Nach Waschen der Säule mit Chloroform wurde Bryonolsäure vor dem Gemisch der Cucurbitacine **1** und **1** mit Chloroform/Methanol (49:1) eluiert. Aus Äthanol kristallisierten 35 mg Nadeln (0.002%) vom Schmp. 302-304.5°C, $[\alpha]_D^{20}$ = +39.7° (c = 0.68 in Pyridin) und R_f = 0.50 (CM-9:1, violette Farbreaktion mit Vanillin) [Lit.¹⁶: Schmp. 300-303°C, $[\alpha]_D^{20}$ = -24° in Pyridin]. IR-Spektrum (Nujol): 3460 (OH), 1681 cm⁻¹ (C=O); Massenspektrum (100 eV, Varian-MAT-Gerät 731). *m/e* = 456 (M), 441 (M-CH₃), 423 (M-CH₃-H₂O); die intensiven Fragmente bei 259, 247, 241, 235 und 229 stimmen mit publizierten Daten¹⁶ überein.

25-O-Acetyl-bryoamarid (2-O- β -D-Glucopyranosyl-23,24-dihydro-cucurbitacin E, (8)) und Elaterinid (2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin E, (9)). Der Rückstand der Fraktionen 19-22 (vgl. Chromatographie des Rohextrakts) wurde an Sephadex I.H.20 unter Verwendung von Essigester/Wasser/Benzin/Methanol (44:31:16:9) chromatographiert (zur Technik vgl. Reinigung von Cucurbitacin I.). Der Rückstand der Fraktionen vom R_f = 0.52 (CM-4:1,

⁴Ein direkter Vergleich war nicht möglich, da Herr Professor Dr. P. Tunmann kein Vergleichspräparat zur Verfügung stellen konnte

Fluoreszenzlöschung, gelbe Farbreaktion mit Vanillin) wurde aus Essigester/Äther umgefällt: 126 mg **8** (0.006%); amorph, $[\alpha]_D^{20} = -34.3^\circ$ ($c = 1.04$). IR-Spektrum: 1720 (OAc), 1710, 1692 (3-, 11-, 22-Keton), 1640 (Δ'), 1268 cm^{-1} (OAc); UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.72$).

Unmittelbar nach **8** wurde **9** aus der Saule eluiert: $R_f = 0.52$ (CM-4; I, Fluoreszenzlöschung, violette Farbreaktion mit Vanillin). Nach Umfällen aus Essigester/Äther erhielt man 217 mg **9** (0.01%); amorph, $[\alpha]_D^{20} = -56.7^\circ$ ($c = 1.02$) [Lit.¹¹: $[\alpha]_D^{20} = -63.5^\circ$]; UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.24$); nach IR-Spektrum und DC identisch mit authent. Material.¹¹

23,24-Dihydro-cucurbitacin E (**4**). (a) 25-O-Acetyl-bryoamarid (**8**) wurde analog Lit.¹¹ mit Cellulase gespalten. Nach Extraktion mit CHCl_3 wurde **4** durch präparative Schichtchromatographie an 6 Kieselgel-GF₂₅₄-Platten ($10 \times 20 \times 0.1 \text{ cm}$; Äther) isoliert. Elution mit Chloroform/Methanol (19:1) lieferte **4** in 36 proz. Ausbeute; amorph, $[\alpha]_D^{20} = -52.8^\circ$ ($c = 0.63$), $R_f = 0.44$ (Äther). IR-Spektrum: 1725 (Schulter, OAc), 1695 (11-, 22-Keton), 1665 (Diosphenol), 1638 (Schulter, Δ'), 1260 cm^{-1} (OAc); Massenspektrum (80 eV, Varian-MAT-Gerat 111): m/e 498 (M-AcOH), 480 (M-AcOH H₂O), 401 (Bindungsbruch zwischen C-20 und C-22); ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz, TMS, Zeiss-Gerat ZKR 60): δ 0.99 (s, CH₃), 1.03 (s, CH₃), 1.25 (s, CH₃), 1.43 (s, CH₃), 1.96 (s, OAc), 5.81 (m, 6-H), 5.98 ppm (d, J = 2.5 Hz, 1-H). (b) 179 mg Cucurbitacin E wurden in 70 ml Äthanol mit 600 mg vorhydriertem Pd-CaCO₃-Katalysator (5%) hydriert. Nach 45 Min war 1.1 Moläquivalent H₂ aufgenommen, und die Hydrierung wurde abgebrochen. Präparative Schichtchromatographie lieferte 76 mg **4** (42%); nach $[\alpha]_D^{20}$, DC und IR-Spektrum mit dem unter (a) erhaltenen Produkt identisch.

Cucurbitacin E (**5**). Elaterinid (**9**) wurde nach Lit.¹¹ mit Cellulase gespalten. Man erhielt **5** in Kristallen vom Schmp. 235-237°C (Zers.). $[\alpha]_D^{20} = -66.6^\circ$ ($c = 0.51$) und $R_f = 0.39$ (Äther) [Lit.¹¹: Schmp. 237-238°C und $[\alpha]_D^{20} = -62.0^\circ$]; nach IR-Spektrum identisch mit authent. Material.¹¹

2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (**7**). 11 Kartoffelsaft¹² blieb nach Zugabe von 2.77 g Elaterinid in 33 ml Äthanol 5 h bei 30°C stehen. Nach Versetzen mit 1 l Äthanol wurde filtriert, das Filtrat einmal mit Chloroform und zweimal mit Chloroform/Äthanol (2:1) ausgeschüttelt. Nach Einengen i. Vak. wurde an Sephadex LH-20 unter Verwendung von Essigester/Wasser/Äthanol (95:95:10) chromatographiert (zur Technik vgl. Reinigung von Cucurbitacin I). Aus Essigester/Äthanol unter Zusatz eines Tropfens Wasser kristallisierten 1.56 g Nadeln (60%) vom Schmp. 233-238°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = -84.2^\circ$ ($c = 1.03$ in Äthanol) [Lit.¹¹: Schmp. 241-243°C, $[\alpha]_D^{20} = -72.6^\circ$ in Äthanol]. UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.15$).

Bryoamarid (2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I, (**6**)). (a) Der Rückstand der Fraktionen 28-30 (vgl. Chromatographie des Rohextrakts) wurde an Sephadex LH-20 unter Verwendung von Essigester/Wasser/Äthanol (95:95:10) chromatographiert (zur Technik vgl. Reinigung von Cucurbitacin I). Der Rückstand der Fraktionen vom R_f 0.38 (CM-4; I, Fluoreszenzlöschung, gelbe und an der Spitze des Flecks geringe violette Farbreaktion mit Vanillin) wurde aus Essigester/Methanol unter Zusatz eines Tropfens Wasser umkristallisiert; 620 mg Nadelchen (0.03%) vom Schmp. 228-235°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = -85.7^\circ$ ($c = 0.82$ in Äthanol). 169 mg dieses Produkts wurden in

10 ml Äthanol mit 65 mg vorhydriertem Pd-CaCO₃-Katalysator (5%) hydriert. Nach 80 Min. waren 1.5 ml H₂ bei 22°C (0.25 Moläquivalent) aufgenommen, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Dünnschichtchromatographisch war die Substanz, die mit Vanillin eine violette Farbreaktion zeigte, nicht mehr nachweisbar. Aus Essigester/Methanol bei Anwesenheit einer Spur Wasser kristallisierten 120 mg (71%) vom Schmp. 221-223°C (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = -76.3^\circ$ ($c = 1.19$ in Äthanol); nach Kristallisation aus Essigester¹³ schmolz die Verbindung bei 210-212°C (Zers.) [Lit.¹³: Schmp. 248°C, $[\alpha]_D^{20} = -75.1^\circ$ in Äthanol]. IR-Spektrum (Nujol): 3420 (OH), 1710, 1692, 1672 (3-, 11-, 22-Keton), 1646 cm^{-1} (Δ'); UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.81$). (b) 169 mg 2-O- β -D-Glucopyranosyl-cucurbitacin I (**7**) wurden in 10 ml Äthanol mit 65 mg vorhydriertem Pd-CaCO₃-Katalysator (5%) hydriert. Nach 75 Min. waren 6.1 ml H₂ bei 24°C (1.0 Moläquivalent) aufgenommen, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Aus Essigester/Methanol unter Zusatz einer Spur Wasser kristallisierten 124 mg (73%); nach Schmp., $[\alpha]_D^{20}$, DC und IR-Spektrum mit dem unter (a) erhaltenen **6** identisch. (c) 307 mg 25-O-Acetyl-bryoamarid (**8**) wurden mit Kartoffelesterase gespalten, wie bei der Darstellung von **7** beschrieben ist. Nach Chromatographie an Sephadex LH-20 unter Verwendung von Essigester/Wasser/Äthanol (95:95:10) kristallisierten aus Essigester/Methanol/Wasser 112 mg (39%); nach Schmp., $[\alpha]_D^{20}$, DC und IR-Spektrum mit dem unter (a) erhaltenen **6** identisch.

Danksagung—Herrn Professor Dr. D. Lavie, Rehovoth, Israel, danke ich für Cucurbitacin I., Herrn Prof. Dr. H. Budziewicz, Köln, BRD, für die Aufnahme und Interpretation des Massenspektrums von Bryonolensäure, Herrn Dipl.-Biol. K.-F. Günther und Herrn Dr. K. Seifert für Hilfe beim Sammeln des Pflanzenmaterials sowie Herrn H. Kramer und Frau E.-M. Schneider für geschickte experimentelle Hilfe. Für die taxonomische Bestimmung bin ich Herrn Dipl.-Biol. K.-F. Günther sehr verbunden.

LITERATUR

- ¹S. Rehm, P. R. Enslin, A. D. J. Meese und J. H. Wessels, *J. Science Food Agriculture* **8**, 679 (1957).
- ²R. Gmelin, *Arzneimittel-Forschung* **14**, 1021 (1964).
- ³G. R. Duncan, D. D. Levi und R. Pyttel, *Planta Med.* **16**, 224 (1968).
- ⁴P. Tunmann und H. Wienecke, *Arch. Pharm.* **293**, 195 (1960).
- ⁵M. Tichý, *Advances Org. Chemistry* **5**, 115 (1965).
- ⁶R. Gmelin, *Arzneimittel-Forschung* **13**, 771 (1963).
- ⁷P. R. Enslin und K. B. Norton, *J. Chem. Soc.* 529 (1964).
- ⁸H. M. Schwartz, S. I. Biedron, M. M. von Holdt und S. Rehm, *Phytochemistry* **3**, 189 (1964).
- ⁹P. R. Enslin, S. Rehm und D. E. A. Rivett, *J. Sci. Food Agric.* **8**, 673 (1957).
- ¹⁰P. J. Curtis und P. M. Meade, *Phytochemistry* **10**, 3081 (1971).
- ¹¹H. Ripperger und K. Seifert, *Tetrahedron* **31**, 1561 (1975).
- ¹²G. Biglino, I. Cattel, O. Caputo und G. Nobili, *Gazz. Chim. Ital.* **99**, 830 (1969).
- ¹³J. Konopa, J. Zieliński, A. Matuszkiewicz und M. Hrabowska, in *Advances in Antimicrobial and Antineoplastic Chemotherapy, Proceedings of the VIIIth International Congress of Chemotherapy*, Bd. II, S. 163, Avicenum, Czechoslovak Medical Press, Prague (1972); J. Konopa, J. Zieliński und A. Matuszkiewicz, *Arzneimittel-Forschung* **24**, 1554 (1974).
- ¹⁴D. Lavie und E. Glotter, in *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Bd. XXIX, S. 307, Springer-Verlag, Wien, New York (1971).
- ¹⁵D. Lavie und Y. Shvo, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 966 (1960).
- ¹⁶K. Y. Sim und H. T. Lee, *Phytochemistry* **11**, 3341 (1972).

¹¹ $[\alpha]_D^{20}$ berechnet aus dem Drehwert von 23,24-Dihydro-cucurbitacin E und der molaren Drehungsverschiebung durch Glykosidierung.¹¹ 56

¹²Anmerkung bei der Korrektur: **4** kristallisiert aus Methanol/Wasser; Schmp. 175-177°C.