14. Glykoside aus Adenium Honghel *A. DC.*[1])[2])

Glykoside und Aglykone, 51. Mitteilung[3])

von **A. Hunger** und **T. Reichstein.**

(19. XII. 49.)

Verschiedene Adeniumarten (Apocynaceae) werden in einigen Gegenden Afrikas noch heute von den Eingeborenen zur Pfeilgiftgewinnung verwendet[4]). Ein aus dem Milchsaft von Adenium Boehmianum *Schinz* in Südwestafrika gewonnenes Pfeilgift (Eingeborenenname: „eχuja") wurde von *Boehm*[5]) untersucht, und es gelang ihm, daraus einen kristallisierten, stark herzwirksamen Stoff zu isolieren, den er Echujin nannte und der sich als Glykosid erwies. Stark herzwirksame aber amorphe Präparate erhielten *Krause*[6]) aus Adenium coetanum *Stapf* sowie *Perrot & Leprince*[7]) aus Adenium Honghel *A. DC.* Letztere bezweifelten aber die glykosidische Natur ihres Materials auf Grund negativer Spaltungsversuche. Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine kurze Notiz von *Frèrejacque & Hasenfratz*[8]), denen es gelang, aus einem getrockneten Gemisch der Stengel und Wurzeln von Adenium Honghel in einer Ausbeute von 0,36% ein kristallisiertes Glykosid zu isolieren, das sie Hongkelin nannten[9]). In neuerer Zeit isolierten *Hartmann & Schlittler*[10]) aus den Wurzeln von Adenium somalense *Balf.* das kristallisierte, stark herzwirksame Glykosid Somalin und konnten seine Konstitution durch Spaltung in Digitoxigenin und Cymarose aufklären. Im folgenden beschreiben wir die Isolierung von 3 kristallisierten, herzaktiven Glykosiden aus Adenium Honghel, ihre Konstitution und einige ihrer Umsetzungen sowie die Isolierung einiger Nebenprodukte.

Das für die Untersuchung dienende Material bestand aus den sukkulenten, oberirdischen Trieben (Stengeln), die von den Herren Dres. *A. Katz & J. Schmutz* in Kano (Nordnigeria) gesammelt wur-

[1]) Auszug aus Diss. *A. Hunger*, die demnächst erscheint.

[2]) Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Seite 82.

[3]) 50. Mitteilung, *J. v. Euw, A. Katz, J. Schmutz & T. Reichstein*, Festschrift *Casparis*, 178 (Zürich 1949).

[4]) Vgl. die Literatur bei *Hartmann & Schlittler*[10]).

[5]) *R. Boehm*, Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **26**, 165 (1890).

[6]) *M. Krause*, Berliner Klin. Wochensch. **1910**, 1699.

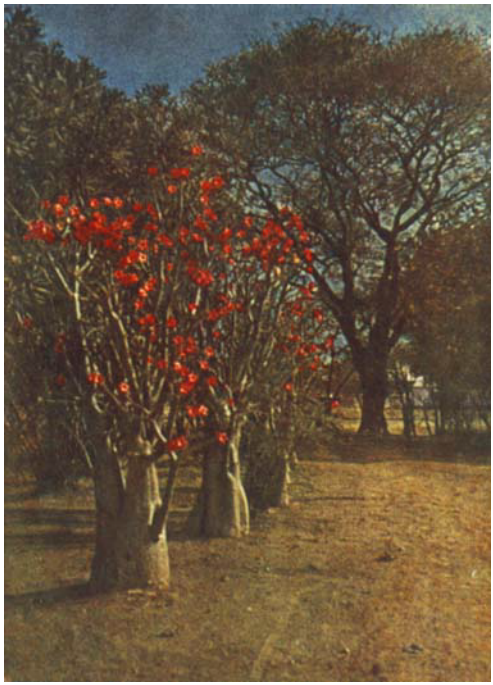
[7]) *E. Perrot & M. Leprince*, C. r. **149**, 1393 (1909).

[8]) *M. Frèrejacque & V. Hasenfratz*, C. r. **229**, 848 (1949).

[9]) Das Hongkelin scheint mit keinem der 6 in dieser Arbeit isolierten Glykoside identisch zu sein. Worauf der Unterschied in den Resultaten beruht, kann noch nicht angegeben werden. Die botanische Bestimmung unseres Materials soll nochmals kontrolliert werden.

[10]) *M. Hartmann & E. Schlittler*, Helv. **23**, 548 (1940).

Adenium Honghel *A. DC.* in voller Blüte, ohne Blätter, teilweise unreife Früchte tragend (Detail). Kano, Nigeria (West-Afrika), Februar 1948 [1]).



Adenium Honghel *A. DC.* in Blüte. Am gleichen Ort und zu gleicher Zeit aufgenommen wie Detail. Man sieht die succulenten Stämme deutlich [1]).

[1]) Wir danken den Herren Dr. *A. Katz* und Dr. *J. Schmutz* für diese Aufnahmen.

den[1]). Adenium Honghel wächst dort nicht wild, der prächtig blühende Strauch (siehe Tafel I) wird aber vielfach als Zierpflanze kultiviert. Das verwendete Material entstammte öffentlichen Anlagen, wo es mit freundlicher Erlaubnis des Forestry Department, Kano, von den genannten Herren am Tage vor ihrer Abreise aus Afrika gesammelt und selbst per Flugzeug nach Basel mitgenommen werden konnte, so dass es in relativ frischem Zustand zur Untersuchung gelangte. Es wurde sofort nach dem Eintreffen zerschnitten und bis zur Aufarbeitung in Alkohol eingelegt.

Für die Extraktion wurde dann fein zerkleinert und weiter mit Alkohol und mit 50-proz. Alkohol ausgezogen, bis weder der letzte Auszug noch der Rückstand mehr bitter schmeckten. Die vereinigten Auszüge wurden wie üblich mit $Pb(OH)_2$ gereinigt und nach leichtem Ansäuern im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt. Die verbliebene wässerige Suspension wurde zuerst mehrmals mit viel Äther, dann mit Chloroform und schliesslich erschöpfend mit Chloroform-Äthanol-Gemisch (2:1)[2]) ausgeschüttelt. Die wässerige Phase war hierauf nicht mehr bitter und wurde verworfen. Die mit Sodalösung gewaschenen Ätherauszüge wurden getrocknet und eingedampft, analog wurde mit den Chloroform- und Chloroform-Alkohol-Lösungen verfahren.

Aus 10,65 kg frischem Pflanzenmaterial resultierten insgesamt: 27,3 g Äther-Extrakt; 6,02 g Chloroform-Extrakt; 42,6 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Aus jedem der drei Extrakte gelang es, ein gut definiertes Glykosid zu isolieren, von denen zwei sich als neue Stoffe erwiesen, die als Honghelosid A und Honghelosid C bezeichnet wurden. Das dritte wurde in Form seines Acetates isoliert, das sich als identisch mit dem bekannten Hexacetat des Digitalinum verum erwies. In kleinen Mengen wurden noch 3 weitere kristallisierte Glykoside isoliert, die noch nicht genauer untersucht wurden[3]).

Honghelosid A fand sich vorwiegend im Äther-Extrakt, ein kleiner Teil auch im Chloroform-Extrakt. Zu seiner Isolierung wurde der Äther-Extrakt mit Petroläther vorgereinigt, die in Petroläther unlöslichen Anteile in Chloroform gelöst und rasch durch eine Säule von schwach aktivem Al_2O_3 filtriert. Aus dem eingedampften Filtrat liess sich reines Honghelosid A durch direkte Kristallisation gewinnen. 19 g Äther-Extrakt lieferten 4,15 g Kristalle (0,485 g/kg frisches Pflanzen-

[1]) Die Beschaffung dieses Materials war ein Teilergebnis einer Expedition zur Sammlung einer grösseren Zahl verschiedener Medizinal- und Giftpflanzen. Sie wurde insbesondere durch das Entgegenkommen des Erziehungsdepartementes des Kantons Basel-Stadt, sowie weitgehende finanzielle Unterstützung durch die *CIBA AG.*, Basel, ermöglicht. Eine grössere Anzahl von Personen, von denen eine Reihe im Artikel über die „Glykoside aus Strophanthus sarmentosus", Festschrift *Casparis*, September 1949, genannt sind, haben durch ihre Hilfsbereitschaft wesentlich zum Erfolg beigetragen. Es sei auch hier allen, auch den nicht genannten, nochmals der beste Dank ausgesprochen. Dieser gilt diesmal auch besonders den Herren *Katz* und *Schmutz* für ihre Hilfe und Arbeit.

[2]) Von *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis*, Helv. **20**, 1484 (1937), für das Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

[3]) Über diese wird später berichtet.

material)[1]). Wie weiter unten gezeigt wird, kommt dem Honghelosid A Formel III zu. Bei längerem Kontakt mit aktivem Al_2O_3[2]) wird es unter Abspaltung von Essigsäure weitgehend in Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI) übergeführt. Eine ganz analoge Reaktion wurde erstmals von *Meyer*[e]) beim Gitoxigenin-diacetat (X) beobachtet; beim Kontakt mit Al_2O_3 entstand die Anhydroverbindung XII[3]). Wenn III an Al_2O_3 chromatographiert wird, bilden sich meistens Gemische von III und VI, die sich schlecht trennen lassen, da beide Stoffe fast gleich schmelzen und bei der Mischprobe fast keine Depression geben. Der Gehalt von Mischungen lässt sich aus der spez. Drehung und aus dem Ultraviolett-Absorptionsspektrum ungefähr errechnen (siehe Kurve d). Letzteres gibt auch die beste Kontrolle der Reinheit. Reines III zeigt in alkoholischer Lösung ein Maximum bei ca. 217 mμ und die Extinktionskurve sollte voraussichtlich bei 270 mμ keine Inflexion zeigen, wie sie auf Kurve b zu sehen ist. Diese Inflexion deutet darauf hin, dass das verwendete Präparat eine geringe Menge (ca. 0,5%) der Anhydroverbindung VI beigemischt enthielt. Reines VI zeigte die in Kurve c wiedergegebene Extinktion, also genau dieselbe, wie sie von *Ruzicka* und Mitarbeiter[4]) für $\Delta^{16,17;20,22}$-3β-Acetoxy-21-oxy-nor-allo-choladiensäure-lacton-(23→21) sowie von *Meyer*[e]) für XII gefunden wurde. Durch Chromatographie der Mutterlaugen von III an Al_2O_3 liessen sich dementsprechend nur noch wenig III, dafür etwas mehr VI isolieren, sowie in geringen Mengen die genannten 3 weiteren Glykoside, die als Honghelosid D, E und F bezeichnet wurden. F erwies sich nach dem Spektrum als 16-Anhydroderivat, während D und E ein normales Spektrum mit dem Maximum bei ca. 216 mμ zeigten. Aus den leichtest eluierbaren Anteilen wurden noch 2 Stoffe erhalten, die als „Substanz 2" und „3" bezeichnet werden. Nach den Analysen könnte es sich um ein Triterpenderivat sowie um ein Sterin handeln. Die Hauptmenge solcher Stoffe müsste aber im Petroläther-Extrakt enthalten sein, der bisher nicht untersucht wurde.

Aus dem Chloroform-Extrakt liessen sich auf direktem Wege keine Kristalle erhalten, daher wurde dieser Teil an einem schwach aktivierten Al_2O_3 chromatographiert[5]). Darauf liess sich aus einigen Fraktionen noch etwas Honghelosid A (III) und Desacetyl-anhydro-

[1]) Aus der Mutterlauge liessen sich durch Chromatographie noch 0,184 g III und 0,332 g VI gewinnen.

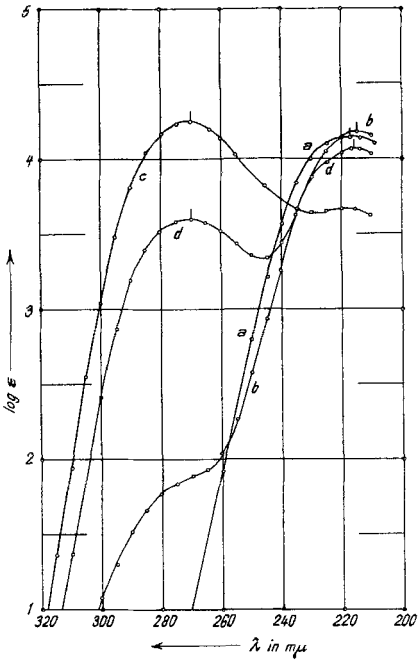
[2]) Nicht alle Sorten von Al_2O_3 bewirken diese Reaktion, doch wurde noch nicht genau festgestellt, durch welche Vorbehandlung sie begünstigt wird.

[3]) Eine solche Abspaltung von Essigsäure konnte *Hesse*[1]) auch durch Erhitzen im Vakuum erreichen.

[4]) *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner & J. Pataki*, Helv. **28**, 1360 (1945); *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner & H. Heusser*, Helv. **29**, 473 (1946).

[5]) Hier wäre die Verwendung von Magnesiumsilikat vorteilhafter gewesen, da dieses Material, wie Herr *A. Aebi* inzwischen fand, bei der Chromatographie von Oleandrigenin-Derivaten keine Abspaltung der Essigsäure bewirkt.

Honghelosid A (VI) abtrennen. In weiteren Fraktionen trat die erste Kristallbildung erst nach langem Stehen ein, worauf durch Impfen total 624 mg rohes Honghelosid C (I) isoliert werden konnten.



Ultraviolett-Absorptionsspektren[1]) in alkoholischer Lösung.

Kurve a: Desacetyl-Honghelosid A (IV), fast identische Kurven gaben: Digitalinum-verum-hexacetat (XVI) aus Adenium Honghel, Honghelosid C (I), Honghelosid D, Honghelosid E, Desgluco-digitalinum-verum (XIX) und Nebenprodukt 2 (XX?).

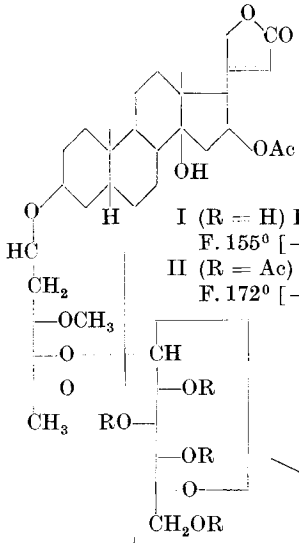
Kurve b: Honghelosid A (III), eine fast gleiche Kurve gab Honghelosid-C-acetat.

Kurve c: Desacetyl-anhydro-honghelosid A, fast identische Kurven gaben: Honghelosid F, Nebenprodukt 1 (XXII?) und Anhydro-digitalinum-verum.

Kurve d: Gemisch von ca. 80% Honghelosid A (III) und ca. 20% Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI).

Ein weiteres Glykosid („Honghelosid B") war im Chloroform-Alkohol-Extrakt enthalten. Auf Versuche zur Isolierung des nativen Glykosids wurde verzichtet. Nach Acetylierung liessen sich total 4 g (0,47 g pro kg frische Pflanze) eines gut kristallisierten Acetats erhalten, das sich nach chromatographischer Reinigung als identisch mit dem bekannten Digitalinum-verum-hexacetat (XVI) erwies. Eine Probe der Mutterlauge lieferte nach Chromatographie an Al_2O_3 noch

[1]) Die Messungen wurden von Herrn *P. Zoller* in der Organ.-chem. Anstalt Basel mit einem *Beckman*-Spectrophotometer, Modell DU, ausgeführt.

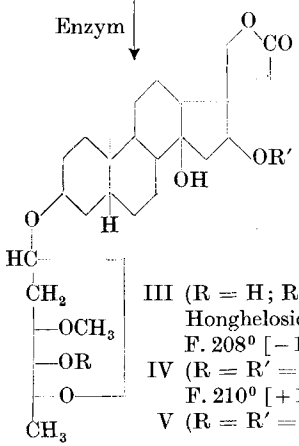


I (R = H) Honghelosid C
F. 155° [−10 Me][a])
II (R = Ac) C-Acetat
F. 172° [−7 Chf][a])

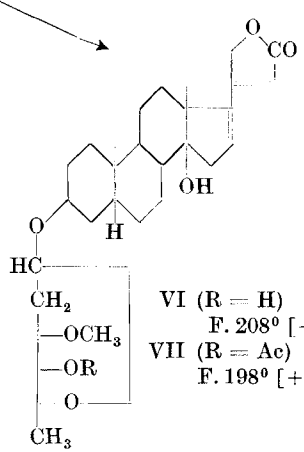
Ac = CH_3CO. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung in folgenden Lösungsmitteln an: A = Alkohol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Py = Pyridin. Die Bindung der Zucker (α- oder β-glykosidisch) ist unbestimmt und willkürlich. Die Bindung der Glucose an C-4 des Digitaloserestes in den Formeln XV, XVI, XVII und XVIII ist ebenfalls willkürlich. Sie kann auch an C-2 haften.

Enzym

Enzym



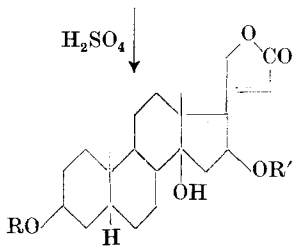
Al_2O_3



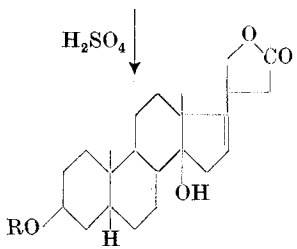
III (R = H; R′ = Ac)
Honghelosid A
F. 208° [−14 Me][a])
IV (R = R′ = H)
F. 210° [+11 Me][a])
V (R = R′ = Ac) amorph

VI (R = H)
F. 208° [+74 Me][a])
VII (R = Ac)
F. 198° [+83 Chf][a])

H_2SO_4



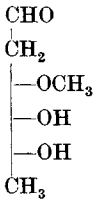
Al_2O_3



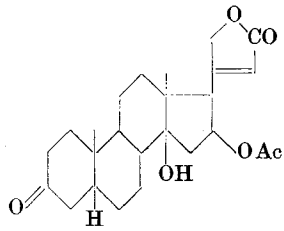
H_2SO_4

VIII (R = H; R′ = Ac) Oleandrigenin
F. 225° [−10 Me][b])
IX (R = R′ = H) Gitoxigenin
F. 224° [+33 Me][c][d][e][b][g])
X (R = R′ = Ac) Gitoxigenin-diacetat
F. 249° [−8 Chf][f][c][h][a])

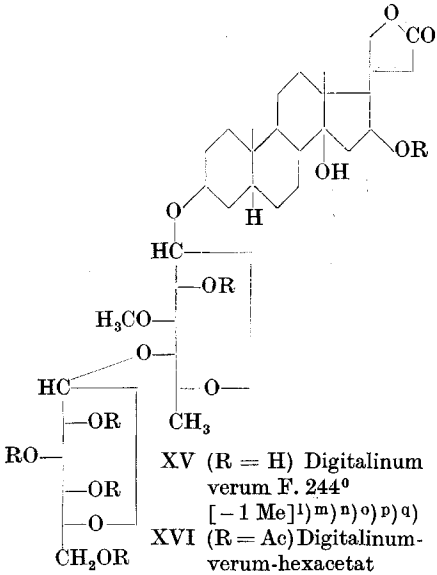
XI (R = H)
F. 227° [+93 Me][1][a])
XII (R = Ac)
F. 207° [+83 Chf][e])



XIII Cymarose

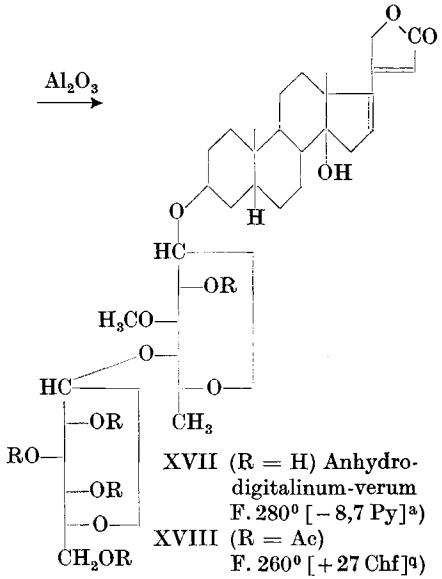


XIV Oleandrigenon
F. 249° [–4 Chf][k])



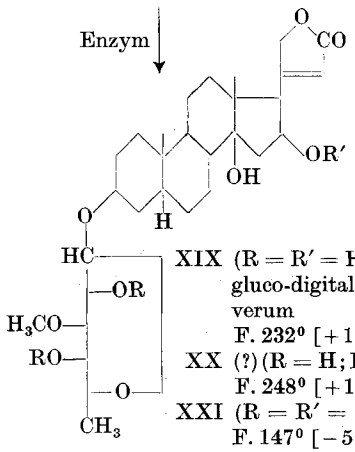
XV (R = H) Digitalinum verum F. 244° [–1 Me][l])[m])[n])[o])[p])[q])
XVI (R = Ac) Digitalinum-verum-hexacetat F. 158°/229° [–16 Chf][p])[q])[r])[s])

Al_2O_3



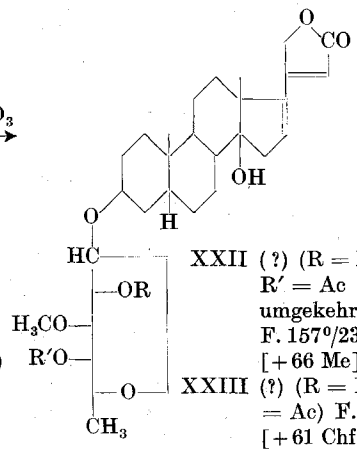
XVII (R = H) Anhydro-digitalinum-verum F. 280° [–8,7 Py][a])
XVIII (R = Ac) F. 260° [+27 Chf][q])

Enzym



XIX (R = R′ = H) Desgluco-digitalinum-verum F. 232° [+19 Me][a])
XX (?) (R = H; R′ = Ac) F. 248° [+19 Me][a])
XXI (R = R′ = Ac) F. 147° [–5 Chf][a])

Al_2O_3



XXII (?) (R = H; R′ = Ac oder umgekehrt) F. 157°/232° [+66 Me][a])
XXIII (?) (R = R′ = Ac) F. 238° [+61 Chf][a])

eine kleine Menge desselben Stoffes. Bei der Chromatographie des rohen Hexacetates XVI wurde etwas amorphes Material erhalten. Dieses lieferte bei der Verseifung das noch unbekannte kristallisierte 16-Anhydro-digitalinum-verum (XVII), das sich durch Acetylierung in das bekannte Acetat XVIII[q]) überführen liess. Verseifung des reinen Acetats XVI lieferte das bekannte Digitalinum verum (XV), das bisher aus den Samen von Digitalis purpurea und D. lanata isoliert wurde. Durch die hier beschriebene Isolierung ist aber nicht bewiesen, dass Digitalinum verum (XV) als solches in Adenium Honghel enthalten ist. Das hypothetische native Glykosid soll daher Honghelosid B genannt werden. Es kann entweder mit XV identisch sein oder ein partiell acetyliertes XV darstellen; aus Analogie mit I und III wäre vor allem an ein 16-Monoacetat zu denken. Ein Monoacetat von XV ist auch von *Mannich* und Mitarbeitern[r]) aus den Blättern von Digitalis lanata isoliert, aber erst von *Mohs*[s]) als solches erkannt worden.

Im folgenden werden die Konstitutionsbeweise und einige Umsetzungen der drei Hauptglykoside besprochen. Honghelosid A (III) ($C_{32}H_{48}O_9$) gab eine positive (rote) *Legal*-Reaktion und eine positive (blaue) *Keller-Kiliani*-Reaktion[1]). Acetylierung lieferte ein Acetat, das bisher nicht kristallisierte. Das Spektrum (Kurve b) ist typisch für α,β-ungesättigte 5-Ring-Lactone. Bei Verseifung von III mit $KHCO_3$ in wässerigem Methanol entstand ein neues Glykosid IV; die dabei abgespaltene Essigsäure konnte qualitativ als p-Phenyl-phenacyl-acetat[2])[3]) nachgewiesen werden. Die Hydrolyse mit 0,05-n. H_2SO_4 in 50-proz. Methanol lieferte Oleandrigenin (VIII) und Cymarose (XIII). Letztere konnte in befriedigender Weise erst isoliert werden, als erkannt wurde, dass sie unter den gewählten Bedingungen weitgehend

[1]) Ausführungsform nach *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883 (1948).
[2]) *N. L. Drake & J. Bronitsky*, Am. Soc. **52**, 3715 (1930).
[3]) *C. W. Shoppee & T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).
[a]) Siehe Exper. Teil dieser Arbeit.
[b]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937).
[c]) *A. Windaus, K. Westphal & G. Stein*, B. **61**, 1847 (1928).
[d]) *K. Westphal*, Diss. Göttingen (1928).
[e]) *K. Meyer*, Helv. **29**, 718 (1946).
[f]) *M. Cloetta*, Arch. exp. Pathol. und Pharmakol. **112**, 261 (1926).
[g]) *A. Windaus & G. Schwarte*, B. **58**, 1515 (1925).
[h]) *G. Stein*, Diss. Göttingen (1929).
[i]) *G. Hesse*, B. **70**, 2264 (1937).
[k]) *R. Tschesche*, B. **70**, 1554 (1937).
[l]) *O. Schmiedeberg*, Arch. exp. Pathol. und Pharmakol. **3**, 16 (1875).
[m]) *H. Kiliani*, Arch. Pharmaz. **230**, 250 (1892); **252**, 26 (1914); B. **51**, 1613 (1918).
[n]) *A. Windaus & G. Bandte*, B. **56**, 2001 (1923).
[o]) *A. Windaus, A. Bohne & A. Schwieger*, B. **57**, 1386 (1924).
[p]) *A. Windaus & E. Haack*, B. **62**, 475 (1929).
[q]) *K. Mohr & T. Reichstein*, Pharmac. Acta Helv. **24**, 246 (1949).
[r]) *C. Mannich, P. Mohs & W. Mauss*, Arch. Pharmaz. **268**, 453 (1930).
[s]) *P. Mohs*, Arch. Pharmaz. **271**, 393 (1933).

in Methyl-cymarosid übergeführt wird, das aus wässeriger Lösung mit Chloroform extrahierbar ist[1]). Nach Hydrolyse des Methyl-cymarosids wurde die Cymarose in Kristallen erhalten, als Cymaronsäure-phenylhydrazid[2]) charakterisiert und durch Mischprobe mit authentischem Material verglichen. Das erhaltene Aglykon VIII wurde zur Charakterisierung durch Acetylierung in Gitoxigenin-diacetat (X), durch Verseifung in Gitoxigenin (IX) sowie durch Oxydation in Oleandrigenon (XIV) übergeführt. Die so erhaltenen Präparate von VIII, IX, X und XIV konnten mit authentischem Material durch Mischprobe verglichen werden. Honghelosid A ist somit ein bisher noch unbekanntes Glykosid und besitzt Formel III, wobei lediglich die Verknüpfungsart zwischen Zucker und Aglykon unsicher ist. Es unterscheidet sich vom Somalin nur durch die zusätzliche Acetoxylgruppe an C-16 und vom Oleandrin[b]) durch Raumisomerie im Zuckeranteil.

Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI) konnte als kristallisiertes Acetat VII charakterisiert werden. Bei der Hydrolyse lieferte es 16-Anhydro-gitoxigenin (XI), das bei der Acetylierung in das bekannte Acetat XII[e]) überging. Die Anhydroverbindung VI ist für die Katze praktisch nicht giftig[3]). Das Acetat VII lieferte bei mehrstündigem Stehen mit CrO_3 in Eisessig neben wenig sauren Anteilen einen amorphen Neutralstoff, der nicht weiter untersucht wurde. Analog lieferten das 16-Anhydro-gitoxigenin-acetat (XII) beim Stehen mit CrO_3 in Eisessig einen kristallisierten Neutralstoff, dessen Analyse ungefähr auf eine Formel $C_{27}H_{36-38}O_7$ passte und das 16-Anhydro-gitoxigenin (XI) einen solchen, dessen Analyse mit der Formel $C_{25}H_{32-34}O_6$ verträglich war; sie sollen später untersucht werden.

Honghelosid C (I) ($C_{38}H_{58}O_{14}$, mit einer Methoxylgruppe) liess sich durch ein krist. Acetat II ($C_{46}H_{66}O_{18}$) charakterisieren. I gab eine positive (rote) *Legal*-Reaktion, hingegen war die *Keller-Kiliani*-Reaktion negativ. Wie sich später zeigte, enthielt das Glykosid trotzdem einen 2-Desoxyzucker. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion ist nur bei Monoglykosiden aufschlussreich[4]). Wegen der sehr geringen Materialmenge, die zur Verfügung stand, konnten nicht viel Abbau-Reaktionen durchgeführt werden. Wir versuchten daher zuerst eine enzymatische Spaltung. Da eine Reihe von Pflanzen, die herzaktive Polyglykoside führen, besonders in ihren Samen auch Enzyme enthalten, welche die Glykoside zu hydrolysieren vermögen[5]), schien ein Ver-

[1]) Auf Grund dieser hier erstmals gemachten Beobachtung ist von *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Helv. **32**, 939 (1949), eine vereinfachte Vorschrift zur Isolierung von 2-Desoxyzuckern vom Typus der Cymarose aus Glykosiden gegeben worden.

[2]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 523 (1935).

[3]) Diese und die folgenden Prüfungen (siehe Tabelle) wurden von Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, ausgeführt.

[4]) Auch K-Strophanthin-β sowie K-Strophanthosid geben bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion (ausgeführt nach *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883 [1948]) keine Färbung.

[5]) Vgl. die Literatur bei *A. Stoll & J. Renz*, Enzymol. **7**, 362 (1939).

such mit Enzym aus den Samen von Adenium Honghel am aussichtsreichsten. Solche Samen standen uns leider nicht zur Verfügung, hingegen eine beschränkte Menge solcher einer verwandten Art, nämlich von Adenium multiflorum *Kl.* aus Südafrika, die wir den Bemühungen von Herrn Dr. *J. Gerstner* verdanken. — Durch Extraktion der gemahlenen und entfetteten Samen mit Wasser und Fällung mit Alkohol bei -10^0 liess sich daraus ein rohes Fermentpräparat gewinnen, das Honghelosid C (I) in recht glatter Weise spaltete. Als Spaltprodukte wurden isoliert: Honghelosid A (III), Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI)[1]) sowie D-Glucose. Damit ist auch Formel I bis auf die Verknüpfungsart der Zucker bewiesen. Auf eine saure Hydrolyse, welche voraussichtlich die Isolierung des Disacharids erlaubt hätte, musste wegen Materialmangel verzichtet werden. Es ist bemerkenswert, dass I sich an schwach aktivem Al_2O_3 ohne merkliche Abspaltung von Essigsäure chromatographieren liess, obwohl es dieselbe empfindliche Gruppierung enthält wie III, VIII und X. Möglicherweise entstand auch hier etwas Desacetyl-anhydroverbindung, die aber wegen geringer Kristallisationstendenz nicht isoliert wurde und weniger störte, denn das kristallisierte I und sein Acetat II zeigten ein normales Spektrum (Kurven a bzw. b) mit nur geringer Inflexion bei 270 mμ. Immerhin scheint der zweite Zucker einen hindernden Einfluss auf die Abspaltbarkeit der Essigsäure auszuüben, denn auch das Digitalinum-verum-hexacetat (XVI) lässt sich an Al_2O_3 chromatographieren, wobei nur wenig Anhydroverbindung XVIII[q]) entsteht.

Das Acetat von Honghelosid B erwies sich, wie erwähnt, als identisch mit dem Digitalinum-verum-hexacetat (XVI). Das freie Glykosid XV wurde wie früher beschrieben[q]) aus XVI mit $KHCO_3$ in wässerigem Methanol bereitet. Die enzymatische Spaltung von Digitalinum verum ist unseres Wissens bisher noch nie durchgeführt worden. Wie in diesem Laboratorium festgestellt werden konnte[2]), blieb das Glykosid nach Einwirkung von Strophanthobiase aus den Samen von Strophanthus kombé praktisch unverändert. Mit dem sonst sehr aktiven Hepato-Pankreas-Saft der Weinbergschnecke trat nur sehr unvollständige Spaltung ein, und die Trennung des erhaltenen Substanzgemisches war schwierig. Wir versuchten daher auch hier das aus den Samen von Adenium multiflorum *Kl.* gewonnene Enzympräparat. Das aus Adenium Honghel erhaltene Digitalinum verum (XV) wurde dabei in guter Ausbeute in D-Glucose und Desglucodigitalinum-verum (XIX) gespalten. Ganz gleich verhielt sich ein aus den Samen von Digitalis purpurea gewonnenes Präparat von Digitalinum verum (XV). XIX ist biologisch erheblich stärker wirksam

[1]) Reines III lieferte nach analoger Einwirkung desselben Enzympräparates keine Anhydroverbindung VI. Möglicherweise liegt dies daran, dass bei diesem Versuch in grösserer Verdünnung gearbeitet werden musste, da reines III in Wasser schwer löslich ist.

[2]) Unpublizierte Versuche von *K. Mohr*.

als XV (siehe Tabelle), es zeigte im Ultraviolett normale Absorption mit einem Maximum bei ca. 217 mμ und konnte durch ein krist. Acetat XXI charakterisiert werden. — Für einen der enzymatischen Abbauversuche wurde ein Rohpräparat von XV verwendet, wie es direkt bei der Verseifung des reinen Acetats XVI erhalten wurde und das wahrscheinlich noch kleine Mengen nicht vollständig desacetylierter Produkte enthielt[1]). Bei diesem Versuch konnten aus den Mutterlaugen von XIX durch Chromatographie zwei Nebenprodukte erhalten werden, denen auf Grund der folgenden Tatsachen wahrscheinlich die Formeln XX und XXII zukommen. Nebenprodukt 1 wird die genannte Formel XXII mit Vorbehalt hauptsächlich auf Grund des Drehungswertes und seiner Absorption im Ultraviolett zugesprochen, die praktisch identisch war mit derjenigen von VI; die Analyse passte am besten auf ein Monoacetat $C_{32}H_{46}O_9$. Das daraus bereitete Diacetat war nach Mischprobe identisch mit einem Produkt, das bei der Chromatographie von XXI an Al_2O_3 entstand[2]). Nebenprodukt 2 (XX) gab die auf $C_{32}H_{48}O_{10}$ passenden Analysenwerte, gab bei der Mischprobe mit XIX eine starke Schmelzpunktserniedrigung, zeigte im Ultraviolett die in Kurve a angegebene Absorption und lieferte bei der Acetylierung das Triacetat XXI, wodurch das Grundskelett der Formel XX als bewiesen gelten kann. Unsicher bleibt, ob die Acetoxylgruppe wirklich an C-16 oder doch am Digitaloseanteil gebunden ist, oder ob eventuell ein Diacetat $C_{34}H_{50}O_{11}$ vorliegt.

Glykosid	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg
Honghelosid A (III)	11	0,3871 ± 0,0251
Desacetyl-Honghelosid A (IV)	10	0,6694 ± 0,06807
Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI)	2	unwirksam
Honghelosid C (I)	10	0,3642 ± 0,0201
Digitalinum verum (XV)		
a) aus Adenium Honghel	5	3,843 ± 0,284
b) aus Digitalis purpurea	10	3,331 ± 0,2981
Desgluco-digitalinum-verum (XIX)	8	0,6911 ± 0,058
Somalin	5	0,372[3])
Oleandrin		0,1971 0,0104[4])
Desacetyl-Oleandrin		0,3002 ± 0,0227[5])[6])

[1]) Die 16ständige Acetylgruppe scheint etwas schwerer verseifbar zu sein als diejenige in den Zuckeranteilen.

[2]) Siehe spätere Mitteilung über Glykoside aus Adenium multiflorum.

[3]) *R. Müller*, Helv. Physiol. Acta **1**, C 88 (1943); **2**, 203 (1944).

[4]) *K. K. Chen, R. C. Anderson & E. B. Robbins*, J. Am. Pharmac. Assoc. **26**, 214 (1937); vgl. *K. K. Chen*, Ann. Review of Physiol. **7**, 677 (1945), sowie *Neumann & Lindner*[6]).

[5]) *K. K. Chen, R. C. Anderson & E. B. Robbins*, J. Am. Pharmac. Assoc. **27**, 113 (1938).

[6]) *W. Neumann & W. Lindner*, Arch. exp. Pathol. und Pharmakol. **185**, 630 (1937), sowie *K. K. Chen*[4]).

In folgender Tabelle ist die Toxizität einer Anzahl der hier besprochenen Glykoside für die Katze angegeben[1]). Da für Digitalinum verum in der Literatur[2]) eine erheblich stärkere Wirksamkeit angegeben ist, wurde von Herrn Dr. *Chen* auch reinstes, über das Acetat gereinigtes[q]) Digitalinum verum aus den Samen von Digitalis purpurea geprüft. Es zeigte innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Wirksamkeit wie das aus Adenium Honghel isolierte Präparat. Zum Vergleich werden noch die der Literatur entnommenen Werte für drei nahe verwandte Glykoside angegeben.

Auffallend ist, dass III und I praktisch dieselbe Wirksamkeit zeigen, während Monoglykoside sonst meistens stärker wirksam sind als Diglykoside. Beim Übergang von XV in XIX wird dieser Regel entsprechend die Toxizität ungefähr verfünffacht.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis $200^0 \pm 2^0$, darüber ca. 3^0. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Stunde im Hochvakuum bei 60^0 getrocknet, zur Analyse, sofern nichts angegeben, 3 Stunden im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100^0, Einwage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther (oder Chloroform), Waschen mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Extraktion des Materials.

Das Material bestand aus ca. 1—10 cm dicken, oberirdischen sukkulenten Trieben von Adenium Honghel *A. DC.* und wurde etwa 4 Tage nach dem Sammeln (20. Januar 1948) in Basel erhalten. Es zeigte keinerlei Fäulnis oder Zersetzungserscheinungen. 2,1 kg wurden mit dem Messer in ca. 2 cm lange Stücke geschnitten, sofort in eine Flasche gefüllt und mit 95-proz. Alkohol gedeckt. Nach 30tägigem Stehen wurde abgegossen, die Zweigstücke im „Turmix" in Gegenwart von etwas frischem Alkohol fein zerkleinert und nochmals 6 Tage mit 95-proz. Alkohol knapp gedeckt stehengelassen, auf der Nutsche scharf abgesaugt und 2mal mit 95-proz. Alkohol nachgewaschen. Das verbleibende Pulver wurde ein drittes Mal mit ca. 3 Liter 50-proz. Alkohol 1 Tag stehengelassen, worauf es abgenutscht und verworfen wurde, da es keine bitter schmeckenden Anteile mehr enthielt. Die vereinigten Extrakte (ca. 12 Liter) wurden mit dem frisch aus 1 kg Bleiacetat-trihydrat mit der berechneten Menge verdünnter NaOH gefällten und mit dest. Wasser gewaschenen $Pb(OH)_2$ versetzt und 15 Minuten energisch geschüttelt. Hierauf wurde mit etwas Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) vermischt und durch eine Schichte desselben Materials abgenutscht und mit 50-proz. Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit verdünnter H_2SO_4 bis zur eben lackmussauren Reaktion versetzt, im Vakuum bei 40^0 Badtemperatur auf 250 cm^3 eingeengt und die verbleibende Suspension 1mal mit 500, dann noch 3mal mit je 300 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden im Gegenstrom der Reihe nach 2mal mit 30 cm^3 Wasser, 2mal mit 20 cm^3 2-n. Sodalösung und 2mal mit 20 cm^3 Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Erhalten wurden 8,3 g Ätherextrakt als intensiv grüner, stark bitter schmeckender Schaum.

Die mit Äther ausgeschüttelte wässerige Phase wurde nunmehr 5mal mit je 300 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt und die Auszüge der Reihe nach mit den gleichen Waschlösungen wie oben gewaschen, dann getrocknet und im Vakuum eingedampft. Erhalten wurden 2,17 g Chloroformextrakt als hellbrauner, stark bitter schmeckender Schaum.

---

[1]) Die Prüfung wurde von Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, ausgeführt. Wir möchten Herrn Dr. *Chen* auch hier bestens für die Übermittlung seiner Resultate danken; er wird über seine Versuche andernorts berichten.

[2]) *K. Fromherz & A. Welsch*, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmakol. **161**, 266 (1931), fanden als *Hatcher*-Dose an 8 Tieren im Mittel 0,97 mg/kg.

Die nunmehr verbleibende wässerige Phase wurde zusammen mit den zwei ersten Waschwassern im Vakuum auf 150 cm³ eingeengt und 9mal mit je 200 cm³ eines Gemisches von 2 Volumteilen Chloroform und einem Volumteil 95-proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die wie oben gewaschenen Auszüge lieferten nach Trocknen und Eindampfen im Vakuum 13,6 g grünbraunen, stark bitter schmeckenden Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Die verbleibende wässerige Phase war nicht mehr bitter und wurde verworfen.

Weitere 8,55 kg Pflanzenmaterial wurden ganz analog behandelt und lieferten 19 g Ätherextrakt, 3,85 g Chloroformextrakt, sowie 29 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. — Das grob zerschnittene Material blieb bei diesem Versuch vor der eigentlichen Extraktion 12 Wochen mit Alkohol bedeckt stehen. Die geringere Ausbeute dürfte aber eher darauf zurückzuführen sein, dass dickere, offenbar zellulosereichere Stengel zur Verwendung gelangten.

Isolierung von Honghelosid A (III).

19 g Ätherextrakt wurden zur Vorreinigung mit ca. 200 cm³ Petroläther vermischt, wobei das Material pulverig wurde. Der unlösliche Teil wurde mit frischem Petroläther gewaschen. Das unlösliche Material (16 g grünes Pulver) wurde in 300 cm³ Chloroform gelöst, unter Anwendung von Luftdruck möglichst rasch durch eine mit Chloroform bereitete Säule von 50 g schwach aktivem Al_2O_3 filtriert und 2mal mit je 300 cm³ Chloroform nachgewaschen, worauf dieses fast farblos ablief. Mit Chloroform-Methanol (1:1) sowie mit reinem Methanol konnten aus der Säule dann nur noch 0,75 g dunkelbraunes Material eluiert werden, das verworfen wurde. Die vereinigten Chloroformfiltrate wurden im Vakuum eingedampft. Der grüne Rückstand (14,9 g) gab aus Methanol-Äther 4,15 g rohes Honghelosid A. Die Mutterlaugen (11,7 g) wurden chromatographiert.

Chromatographie der Mutterlaugen von Honghelosid A (III).

Die 11,7 g Mutterlaugen von III wurden an 350 g alkalifreiem Al_2O_3[1]) chromatographiert, zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten 1 Liter der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht	Smp. der Rohkrystalle
1–3	Benzol sowie Gemisch von Benzol-Chloroform (3:1)	0,95 g	168–195°
4–5	Benzol-Chloroform (3:1)	3,01 g	130–140°
6–12	Benzol-Chloroform (3:1) und (1:1) . .	3,58 g	190–210°
13–15	Benzol-Chloroform (1:3)	0,59 g	amorph
16	Chloroform	0,20 g	190–210°
17	Chloroform	0,27 g	amorph
18	Chloroform	0,50 g	137–140°
19–21	Chloroform-Methanol (19:1)	2,00 g	amorph
22–25	Chloroform-Methanol bis (1:1)	1,03 g	amorph

Aus den teilweise kristallisierten Fraktionen 1—3 liess sich keine reine Substanz isolieren. Daher wurde dieses Material nochmals an 30 g Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten sieben mit reinem Petroläther eluierten Fraktionen gaben 375 mg öligen Rückstand. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Methanol und Äther-Aceton wurden Kristalle („Substanz 1") erhalten, die nur unscharf bei 155—180° schmolzen und daher

[1]) Bereitet nach *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292 (1944), Fussnote 2, aber reaktiviert bei 185°.

nicht weiter untersucht wurden. Weitere 6, mit reinem Petroläther sowie Petroläther-Benzol (9:1) eluierte Anteile (160 mg) gaben aus Äther-Methanol, Äther-Aceton und Petroläther-Aceton 39 mg farblose Nadeln („Substanz 2"), Smp. 207—212°; $[\alpha]_D^{17} = +43{,}6° \pm 2°$ (c = 1,115 in Chloroform).

11,080 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0{,}486° \pm 0{,}02°$

3,283 mg Subst. gaben 9,852 mg CO_2 und 3,306 mg H_2O (OAB)

$C_{30}H_{50}O_2$ (442,70) Ber. C 81,39 H 11,38%
$C_{30}H_{48}O_2$ (440,68) Ber. „ 81,76 „ 11,02% Gef. C 81,89 H 11,27%

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Petroläther und Benzol, schwer in Aceton, sehr schwer in Methanol. Möglicherweise handelt es sich um ein Triterpen-Derivat.

Die Fraktionen 4—5 der Hauptchromatographie (3,01 g) gaben aus Äther-Methanol 200 mg farblose Nadeln („Substanz 3"). Smp. roh 130—140°.

Die Fraktionen 6—12 (3,58 g) gaben aus Methanol-Äther 1,20 g rohe Kristalle, die sich als Gemisch von III und VI erwiesen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol-Äther und Methanol-Wasser liessen sich daraus 184 mg reines III und 332 mg reines VI isolieren.

Fraktion 16 (0,20 g) gab nach längerem Stehen in Methanol-Äther wenig Kristalle vom Smp. 190—196° (rohes Honghelosid F).

Aus Fraktion 18 (0,50 g) schied sich nach längerem Stehen in Methanol-Äther eine farblose Masse ab (rohes Honghelosid D).

„Substanz 3".

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Methanol gab farblose Nadeln, Smp. 138—140°, $[\alpha]_D^{20} = -37{,}8° \pm 2°$ (c = 1,226 in Chloroform).

12,182 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}463° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde 1 Stunde im Hochvakuum über P_2O_5 bei 80° getrocknet, dann 10 Minuten bei 12 mm geschmolzen und im Schweinchen eingewogen.

5,188 mg Subst. gaben 16,03 mg CO_2 und 5,78 mg H_2O (Ciba)

$C_{29}H_{50}O$ (414,69) Ber. C 83,99 H 12,15%
$C_{29}H_{52}O$ (416,71) Ber. C 83,58 „ 12,58% Gef. C 84,32 H 12,47%

Die Substanz war leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Methanol. Möglicherweise handelt es sich um ein Sterin.

Honghelosid F.

Aus Methanol-Wasser, dann aus Methanol-Äther 5 mg farblose Blättchen, Smp. 234—236°; $[\alpha]_D^{17} = +84{,}7° \pm 7°$ (c = 0,320 in Methanol).

3,177 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0{,}271° \pm 0{,}02°$

Legal-Reaktion: rot; *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Ultraviolett-Absorptions-Spektrum: $\lambda_{max} = 270$ mμ, $\log \varepsilon = 4{,}22$ (ber. für $C_{30}H_{44}O_8$) (Kurve c). Es dürfte sich somit am ehesten um ein 16-Anhydro-glykosid handeln. Für eine Analyse reichte das Material nicht aus.

Honghelosid D.

Aus Methanol-Wasser 38 mg farblose Nadeln, Smp. 138—140°; $[\alpha]_D^{20} = -34{,}2° \pm 3°$ (c = 0,912 in Methanol).

9,055 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}312° \pm 0{,}02°$

Trocknung zur Analyse 6 Stunden (Gewichtsverlust = 5,28%; für 2 Mol H_2O ber. 5,72%).

3,290 mg Subst. gaben 7,784 mg CO_2 und 2,520 mg H_2O (ETH.)

3,653 mg Subst. verbr. 2,07 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (Ciba)

$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70) Ber. C 64,84 H 8,16 —OCH_3 5,24%
Gef. „ 64,57 „ 8,57 „ 5,86%

Legal-Reaktion: rot; *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ; UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 217$ mμ, log $\varepsilon = 4{,}15$ (siehe Kurve a). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: grüngelb (0′)-orange (15′)-beige-orange (1^h).

Honghelosid-D-acetat. 10 mg Honghelosid D vom Smp. 138—140° mit 0,5 cm³ absolutem Pyridin und 0,45 cm³ Acetanhydrid zwei Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung in Chloroform-Äther. Aus Äther, dann aus Aceton-Äther Drusen vom Smp. 235—238°, $[\alpha]_D^{16} = -38{,}7° \pm 5°$ (c = 0,483 in Chloroform).

4,800 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}187° \pm 0{,}02°$

Trocknung zur Analyse 2 Stunden.

2,889 mg Subst. gaben 6,79 mg CO_2 und 2,02 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{36}H_{52}O_{12}$ (676,78) Ber. C 63,89 H 7,75%
Gef. „ 64,13 „ 7,82%

Isolierung von Honghelosid E.

Die Mutterlauge von Honghelosid D wurde mit den nachfolgenden Fraktionen 19—21, sowie mit den durch die gleichen Lösungsmittelgemische eluierten Fraktionen der Chromatographien des Chloroformextraktes vereinigt und das ganze (total 6,05 g) an 180 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (3:7) sowie mit reinem Chloroform eluierten Anteile gaben aus Methanol-Äther Kristalle vom Smp. 180—200°. Umkristallisieren aus Methanol-Wasser und Methanol-Äther lieferte 62 mg farblose Nadeln, Smp. 202—204°; $[\alpha]_D^{17} = -28{,}6° \pm 2°$ (c = 0,9995 in Methanol).

9,930 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0{,}286° \pm 0{,}02°$

3,231 mg Subst. gaben 7,68 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O (*S. W.*)
2,768 mg Subst. verbr. 1,63 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (*S. W.*)

$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70) Ber. C 64,84 H 8,16 —OCH_3 5,24%
Gef. „ 64,87 „ 8,00 „ 6,09%

Legal-Reaktion: rot; *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 215$ mμ, log $\varepsilon = 4{,}13$ (siehe Kurve a). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: identisch mit Honghelosid D.

Honghelosid-E-acetat. 20 mg Honghelosid E vom Smp. 198—204° in 0,5 cm³ Pyridin und 0,4 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung in Chloroform-Äther gab 23 mg Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

Isolierung von rohem Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI).

8,3 g Ätherextrakt wurden wie oben mit Petroläther gereinigt und der unlösliche Teil (6,5 g) an 180 g alkalifreiem Al_2O_3[1]) chromatographiert. Die mit Äther-Chloroform (1:1) sowie mit reinem Chloroform eluierbaren Anteile (2,59 g) gaben aus Methanol-Äther 1,62 g rohes VI in farblosen Nadeln vom Smp. 195—200°.

Isolierung von Honghelosid C (I).

5,02 g Chloroformextrakt wurden an 150 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert[1]). Die mit Benzol-Chloroform (1:4) eluierten Anteile (400 mg) gaben aus Methanol-Äther noch 200 mg kristallisiertes Gemisch von III und VI vom Smp. 196—202°. Aus den mit Chloroform-Methanol (1:1) bis (1:4) eluierbaren Anteilen liessen sich nach 8wöchigem Stehen in Methanol-Äther bei 0° Kristalle vom Smp. 150—155° gewinnen. Durch nochmalige Chromatographie der Mutterlaugen sowie der benachbarten, nicht kristallisierenden Fraktionen liessen sich nach Impfen noch weitere gleiche Kristalle gewinnen. Insgesamt 624 mg rohes Honghelosid C. Aus dieser Chromatographie wurde, wie oben beschrieben, auch das Honghelosid E isoliert.

[1]) Hier wäre die Verwendung von Magnesiumsilikat angezeigt gewesen.

Isolierung von Digitalinum-verum-hexacetat (XVI).

29 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden mit 150 cm³ absolutem Pyridin und 140 cm³ Acetanhydrid 3 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform lieferte 35,5 g rohes Acetat. Aus Chloroform-Äther 4,0 g Kristalle vom Smp. 150—156°.

Eine Probe (1,76 g) der Mutterlauge wurde an 60 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1)—(1:4) eluierbaren Anteile gaben aus Aceton-Äther 80 mg Nadeln, Smp. 149—152° (identisch mit obigen Kristallen).

Honghelosid A (III).

Die 4,15 g Rohkristalle wurden aus Methanol-Äther, aus Aceton-Äther und zum Schluss aus Methanol-Wasser umkristallisiert. 2,1 g farblose Nadeln, Smp. 208—211°, $[\alpha]_D^{17} = -14{,}0^0 \pm 2^0$ (c = 1,072 in Methanol).

10,64 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0{,}15^0 \pm 0{,}02^0$
Trocknung zur Analyse 8 Stunden.
3,969 mg Subst. gaben 9,71 mg CO_2 und 2,96 mg H_2O (*S. W.*)
3,816 mg Subst. gaben 9,37 mg CO_2 und 2,89 mg H_2O (*S. W.*)
6,601 mg Subst. verbr. 3,700 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{32}H_{48}O_9$	Ber. C 66,64	H 8,39	—OCH_3 5,38%
(576,70)	Gef. „ 66,76; 67,01	„ 8,35; 8,47	„ 5,80%

Legal-Reaktion: rot. *Keller-Kiliani*-Reaktion: blau. Die Kristalle zeigten stark bitteren Geschmack. UV.-Absorption siehe Kurve b. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: gelbgrün-gelbbraun (1′)-grünbraun (1ʰ). Leicht löslich in Chloroform, Methanol, Äthanol und Aceton, schwer in Wasser und Äther.

Acetat V. 100 mg Honghelosid A (III) vom Smp. 208—211° in 1 cm³ absolutem Pyridin und 0,8 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die Aufarbeitung gab 110 mg farblosen Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

Desacetyl-Honghelosid A (IV). 100 mg Honghelosid A (III) vom Smp. 208—211° in 20 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 100 mg $KHCO_3$ in 4 cm³ Wasser 10 Tage bei 20° stehengelassen. Das Methanol wurde im Vakuum bei 20° entfernt und der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Die über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 95 mg farblosen Schaum. Es wurde an 3 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Hauptmenge wurde mit Chloroform-Methanol (99:1) eluiert und gab aus Methanol-Äther zunächst eine Gallerte, die sich nach einigen Stunden in farblose Blättchen umwandelte. Zur Analyse wurde nochmals analog umkristallisiert. Smp. 208—210°, $[\alpha]_D^{18} = +13{,}6^0 \pm 3^0$ (c = 0,876 in Methanol).

8,700 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}119^0 \pm 0{,}02^0$
3,357 mg Subst. gaben 8,35 mg CO_2 und 2,64 mg H_2O (*S. W.*)
3,295 mg Subst. verbr. 1,870 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{30}H_{46}O_8$	Ber. C 67,38	H 8,67	—OCH_3 5,82%
(534,67)	Gef. „ 67,88	„ 8,80	„ 5,87%

Farbreaktionen sowie UV.-Spektrum (Kurve a) gleich wie bei III. Die Mischprobe mit III schmolz bei 175—185°.

Nachweis der Essigsäure. 100 mg Honghelosid A (III) wurden mit 150 mg KOH in 5 cm³ Wasser und 5 cm³ Methanol 1 Stunde unter Rückfluss gekocht, das Methanol im Vakuum entfernt und die klare Lösung mit H_3PO_4 bis zur eben sauren Reaktion auf Kongo versetzt. Der ausfallende amorphe Niederschlag (Iso-Verbindung) wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bei 80 mm und 70° Badtemperatur destilliert. Der Rückstand mit 2 cm³ Wasser versetzt und dieses wie oben abdestilliert. Die vereinigten Destillate wurden zur Entfernung von H_3PO_4-Spuren nochmals analog destilliert, das Destillat mit einer Spur Phenolphtalein versetzt und tropfenweise

mit NaOH bis zum Umschlagspunkt versetzt. Es wurde im Vakuum auf 1 cm³ eingeengt, das Phenolphtalein mit Äther ausgeschüttelt und die wässerige Phase ganz getrocknet. Der Rückstand (3 mg) wurde mit 7 mg p-Phenyl-phenacylbromid in 0,5 cm³ Alkohol 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde eingedampft, mit 1 cm³ Wasser versetzt und mit 1 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Benzollösung wurde eingedampft. Der Rückstand gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther farblose Blättchen, Smp. 106—108°. Authentisches p-Phenyl-phenacyl-acetat[1]) schmolz bei 108—110°, die Mischprobe bei 106—108°.

Hydrolyse von Honghelosid A (III). 500 mg Honghelosid A (III) vom Smp. 208—211° in 25 cm³ Methanol wurden mit 20 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 versetzt und 25 Minuten unter Rückfluss gekocht. Das Methanol wurde im Vakuum entfernt, das kristallin ausfallende Aglykon abgenutscht, mehrmals mit wenig Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet (254 mg). Die wässerige Mutterlauge und die Waschwasser wurden 5mal mit je 20 cm³ frisch dest. Chloroform ausgeschüttelt. (Isolierung des Zuckers aus saurer wässeriger Phase siehe unten.) Die mit wenig Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Chloroform-Auszüge gaben beim Eindampfen 215 mg Sirup. Er wurde mit wenig Aceton verflüssigt und mit absolutem Äther versetzt, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel, der nochmals analog umgefällt wurde (125 mg Aglykonreste). Die vereinigten Ätherlösungen wurden eingedampft und der Rückstand (92 mg) im Molekularkolben bei 0,02 mm und 70—100° Badtemperatur destilliert. Erhalten 30 mg rohes Methylcymarosid als farbloses Öl.

Die saure, wässerige Phase wurde zusammen mit dem ersten Waschwasser im Vakuum von Chloroformresten befreit, eine Stunde auf 50° erhitzt, dann mit frisch aus $Ba(OH)_2$ mit CO_2 gefälltem $BaCO_3$ neutralisiert und durch ein mit $BaCO_3$ gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat wurde mit einer Spur $BaCO_3$ versetzt im Vakuum eingedampft. Der Rückstand in 0.2 cm³ Aceton aufgenommen, mit 1 cm³ absolutem Äther versetzt und die filtrierte Lösung eingedampft. Erhalten 14 mg rohe Cymarose.

Oleandrigenin (VIII) aus III.

Das rohe Aglykon wurde aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther umkristallisiert. Farblose Körner, Smp. 225—228°, $[\alpha]_D^{16} = -9{,}8° \pm 2°$ (c = 0,989 in Methanol).

9,815 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}097° \pm 0{,}02°$

3,608 mg Subst. gaben 9,20 mg CO_2 und 2,69 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{25}H_{36}O_6$ (432,54) Ber. C 69,41 H 8,39% Gef. C 69,59 H 8,34%

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: zitronengelb-orange (5′)-beigegrün (1ʰ). Authentisches Oleandrigenin (aus Methanol-Äther kristallisiert) schmolz genau gleich, ebenso die Mischprobe. Farbreaktion ebenfalls gleich.

Gitoxigenin (IX) aus VIII (aus III). 30 mg reines Aglykon VIII aus III wurden wie bei IV beschrieben mit $KHCO_3$ verseift. Umkristallisieren aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther gab flache, schräg abgeschnittene Nadeln, Smp. 220—225°, $[\alpha]_D^{18} = +32{,}6° \pm 3°$ (c = 0,641 in Methanol).

6,37 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}209° \pm 0{,}02°$

Trocknung zur Analyse 6 Stunden, Gew.-Verlust 6,72%

3,095 mg Subst. gaben 7,98 mg CO_2 und 2,50 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,36 H 9,04%

Authentisches Gitoxigenin zeigte nach gleichem Verreiben Smp. 220—228°, die Mischprobe 220—225°.

Gitoxigenin-diacetat (X) aus VIII (aus III). 800 mg rohes Aglykon VIII aus III mit 10 cm³ absolutem Pyridin und 9 cm³ Acetanhydrid 3 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 937 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther, dann aus

[1]) *N. L. Drake & J. Bronitsky*, Am. Soc. **52**, 3715 (1930).

Methanol-Äther farblose Prismen, Smp. 243—245°. (Je nach Verreiben und Heizgeschwindigkeit auch höher oder tiefer.) $[\alpha]_D^{16} = -6{,}3° \pm 2°$ (c = 1,005 in Chloroform).

10,002 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}063° \pm 0{,}02°$

3,683 mg Subst. gaben 9,17 mg CO_2 und 2,72 mg H_2O (*S. W.*)
6,83 mg Subst. verbr. 0,346 cm³ H_2 (22,6°; 753 mm) Mikrohydrierung (ETH.)

$C_{27}H_{38}O_7$	Ber. C 68,33	H 8,07%	Doppelbind. 1
(474,57)	Gef. „ 67,94	„ 8,26%	„ 0,95

Authentisches Gitoxigenin-diacetat (X) zeigte nach gleichem Verreiben denselben Smp. und $[\alpha]_D^{15} = -8{,}1° \pm 2°$ (c = 1,058 in Chloroform).

10,500 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -0{,}086° \pm 0{,}02°$

Die Mischprobe gab keine Depression. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 bei beiden Präparaten gleich wie VIII.

Oleandrigenon (XIV) aus VIII (aus III). 40 mg reines Aglykon VIII aus III in 2 cm³ reinstem Eisessig gelöst und portionsweise innerhalb 5 Stunden mit 0,65 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung (= 13 mg CrO_3) versetzt und weitere 2 Stunden bei 18° stehengelassen. Dann 2 Tropfen Methanol zugegeben und 16 Stunden bei 18° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther gab 35 mg rohes Neutralprodukt. Aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther 20 mg farblose Plättchen, Smp. 249—251°, $[\alpha]_D^{18} = -4{,}2° \pm 2°$ (c = 1,033 in Chloroform).

10,235 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}043° \pm 0{,}02°$

4,362 mg Subst. gaben 11,167 mg CO_2 und 3,125 mg H_2O (OAB.)

$C_{25}H_{34}O_6$ (430,52)	Ber. C 69,74	H 7,96%	Gef. C 69,86	H 8,02%

Ein aus authentischem Oleandrigenin bereitetes Vergleichspräparat[k]) schmolz bei 249—251° und zeigte $[\alpha]_D^{18} = -4{,}7° \pm 3°$ (c = 0,929 in Chloroform).

9,225 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}044° \pm 0{,}02°$

Die Mischprobe schmolz ebenso. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 bei beiden Präparaten gleich, gelbgrün.

Cymarose aus III und VI.

Das destillierte Methylcymarosid aus III mit analogem Material aus zweiter Spaltung, sowie aus Spaltung von VI (siehe weiter unten), vereinigt (130 mg) und mit 2,5 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 25 Minuten auf 65° erwärmt. Mit frisch gefälltem $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert, Filtrat nach Zusatz einer Spur $BaCO_3$ im Vakuum zur Trockne gedampft. Rückstand in 0,2 cm³ Aceton aufgenommen, mit 3 cm³ absolutem Äther versetzt. Filtrierte Lösung eingedampft. Rückstand im Molekularkolben bei 0,01 mm und 70—90° Badtemperatur destilliert. Destillat mit 70 mg Zucker (wie beschrieben, aus wässeriger Phase aller 3 Spaltversuche gewonnen) vereinigt nochmals wie oben destilliert. Die so erhaltenen 160 mg fast farbloser Zuckersirup gaben aus Äther-Pentan 80 mg farblose Nadeln, Smp. 79—81° (im Vakuum-Röhrchen), $[\alpha]_D^{21} = +51{,}8° \pm 2°$ (c = 1,664 in Wasser)[1]).

16,51 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0{,}859° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde 2 Tage bei 20° über P_2O_5 ohne Vakuum getrocknet (Schweinchen).

4,745 mg Subst. gaben 9,010 mg CO_2 und 3,725 mg H_2O (OAB.)
4,332 mg Subst. verbr. 7,944 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_7H_{14}O_4$	Ber. C 51,85	H 8,70	$-OCH_3$	19,13%
(162,18)	Gef. „ 51,82	„ 8,79	„	18,97%

[1]) *W. A. Jacobs*, J. Biol. Chem. **88**, 519 (1930).

Cymaronsäure-phenylhydrazid. 88 mg Zuckersirup wurden wie bei *Shoppee & Reichstein*[1]) beschrieben behandelt. Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 151—152°; $[\alpha]_D^{19} = +0{,}5° \pm 3°$ (c = 0,794 in Methanol).

7,888 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}004° \pm 0{,}02°$

3,247 mg Subst. gaben 6,95 mg CO_2 und 2,18 mg H_2O (*S. W.*)

2,350 mg Subst. gaben 0,211 cm³ N_2 (23°; 750 mm) (OAB.)

$C_{13}H_{20}O_4N_2$	Ber. C 58,19	H 7,51	N 10,44%
(268,31)	Gef. „ 58,42	„ 7,51	„ 10,22%

Authentisches Cymaronsäure-phenylhydrazid[2]), sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI).

Das durch Chromatographie erhaltene Rohprodukt zeigte Smp. 199—204°; $[\alpha]_D^{21} = +60{,}9° \pm 3°$ (c = 0,7881 in Alkohol). Das UV.-Absorptionsspektrum zeigte zwei Maxima aus deren Höhe ergab sich, dass ein Gemisch von ca. 85% VI mit 15% III vorgelegen hatte. Das Material (0,750 g) wurde in 160 cm³ absolutem Benzol gelöst und durch eine mit Benzol bereitete Säule aus 23 g Al_2O_3 filtriert. Die Säule wurde mit Benzol gedeckt 3 Tage bei 20° stehengelassen. Dann wurde fertig chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (3:2) bis (2:3) eluierbaren Anteile (0,720 g) gaben aus Methanol-Äther oder Aceton-Äther farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 208—211°/218° (unter Umwandlung in Platten); $[\alpha]_D^{19} = +75{,}8° \pm 2°$ (c = 1,180 in Methanol).

11,720 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}893° \pm 0{,}02°$

3,200 mg Subst. gaben 8,19 mg CO_2 und 2,43 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{30}H_{44}O_7$ (516,65) Ber. C 69,73 H 8,59% Gef. C 69,84 H 8,50%

UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve c. *Legal*-Reaktion: rot; *Keller-Kiliani*-Reaktion: blau; H_2SO_4-Farbreaktion fast gleich wie III. Mischprobe mit III gab nur geringe Depression.

Acetat VII. 200 mg Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI) vom Smp. 199—204° in 2,2 cm³ absolutem Pyridin und 2,0 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther gab 221 mg Rohprodukt. Wurde an 7 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus Aceton-Äther schlecht ausgebildete Körner. Smp. 198—200°; $[\alpha]_D^{20} = +83{,}2° \pm 3°$ (c = 0,781 in Chloroform).

7,76 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0{,}65° \pm 0{,}02°$

3,875 mg Subst. gaben 9,700 mg CO_2 und 2,910 mg H_2O (OAB.)

3,868 mg Subst. verbr. 2,217 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{32}H_{46}O_8$	Ber. C 68,79	H 8,30	$-OCH_3$ 5,56%
(558,69)	Gef. „ 68,31	„ 8,40	„ 5,93%

Mischprobe mit VI schmolz bei 175—180°. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 gleich wie VI.

Hydrolyse von Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI). 400 mg Desacetyl-anhydro-Honghelosid A (VI) wurden genau wie bei III beschrieben gespalten. Nach Absaugen des Methanols wurden 205 mg rohes Aglykon abfiltriert. Weitere 55 mg krist. Aglykon wurden aus dem Chloroformauszug isoliert. Dieser lieferte ferner 30 mg destilliertes Methylcymarosid. Aus der wässerigen Phase wurden 14 mg rohe Cymarose erhalten.

16-Anhydro-gitoxigenin (XI) aus VI.

Das obige Aglykon gab aus Methanol-Äther farblose Plättchen, Smp. 227—235° (oft Rest bis 245°); $[\alpha]_D^{15} = +92{,}7° \pm 3°$ (c = 0,714 in Methanol).

7,080 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}66° \pm 0{,}02°$

[1]) *C. W. Shoppee & T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (1940).

[2]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935), fand Smp. 154°; $[\alpha]_D = +2°$ in Methanol.

Trocknung zur Analyse: 3 Stunden 110° über P_2O_5, Hochvakuum, Schweinchen.

3,539 mg Subst. gaben 9,625 mg CO_2 und 2,850 mg H_2O (OAB.)

$C_{23}H_{32}O_4$ (372,49) Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 74,22 H 9,01%

Legal-Probe: rot; Tetranitromethan-Probe: negativ; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: zitronengelb-orange (5')-beigegrün (1^h).

Acetat XII. 40 mg Aglykon XI vom Smp. 227—235° in 0,5 cm³ Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 57 mg Rohprodukt. Chromatographie, dann aus Aceton-Äther farblose, klare Nadeln, Smp. 205—207°; $[\alpha]_D^{17} = +79{,}0° \pm 3°$ (c = 0,941 in Chloroform).

9,345 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0{,}743° \pm 0{,}02°$

3,675 mg Subst. gaben 9,742 mg CO_2 und 2,735 mg H_2O (OAB.)

$C_{25}H_{34}O_5$ (414,52) Ber. C 72,43 H 8,27% Gef. C 72,34 H 8,33%

Authentisches Vergleichsmaterial[e]), sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich. *Legal*-Reaktion: rot; Tetranitromethanprobe: negativ; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 wie XI.

CrO_3-Oxydation von Acetat VII.

86 mg Acetat VII vom Smp. 198—200° in 4 cm³ reinstem Eisessig gelöst, wurden bei 20° portionenweise mit insgesamt 1,5 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 5 Stunden war noch CrO_3 nachweisbar. Es wurde mit einigen Tropfen Methanol versetzt und 16 Stunden bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab nur 7 mg Säure, sowie ca. 100 mg rohen Neutralteil, der auch nach chromatographischer Auftrennung bisher nicht kristallisierte.

CrO_3-Oxydation von 16-Anhydro-gitoxigenin (XI).

40 mg XI vom Smp. 224—232° in 2 cm³ reinstem Eisessig gelöst und, wie bei der Oxydation von VII beschrieben, mit 1,4 cm³ CrO_3-Eisessig-Lösung oxydiert. Übliche Aufarbeitung gab 1 mg Säure und 34 mg Neutralteil. Letzterer gab aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther 7 mg Prismen vom Smp. 208—210°; $[\alpha]_D^{16} = +34{,}6° \pm 3°$ (c = 0,723 in Chloroform).

7,185 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0{,}25° \pm 0{,}02°$

4,102 mg Subst. gaben 10,454 mg CO_2 und 2,670 mg H_2O (OAB.)

$C_{25}H_{34}O_6$ (430,52) Ber. C 69,74 H 7,96%

$C_{25}H_{32}O_6$ (428,51) Ber. „ 70,07 „ 7,53% Gef. C 69,55 H 7,28%

Legal-Reaktion: rot; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: orange-gelb (1 Stunde).

CrO_3-Oxydation von 16-Anhydro-gitoxigenin-acetat (XII).

65 mg Acetat XII vom Smp. 199—203° wurden, wie oben beschrieben, in 3 cm³ Eisessig mit 1,5 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung oxydiert. Erhalten wurden 7 mg Säure und 60 mg Neutralprodukt. Der Neutralteil kristallisierte aus Aceton-Äther und gab nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther 12 mg Prismen vom Smp. 210—212°; $[\alpha]_D^{17} = +13{,}6° \pm 3°$ (c = 0,734 in Chloroform).

7,295 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0{,}10° \pm 0{,}02°$

4,047 mg Subst. gaben 10,100 mg CO_2 und 2,780 mg H_2O (OAB.)

$C_{27}H_{38}O_7$ (474,57) Ber. C 68,33 H 8,07%

$C_{27}H_{36}O_7$ (472,56) Ber. „ 68,62 „ 7,68% Gef. C 68,10 H 7,69%

Legal-Reaktion: rot; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: wie bei Oxydationsprodukt von XI. Das UV.-Absorptions-Spektrum zeigte einen Verlauf entsprechend Kurve a, aber mit λ_{max} bei 220 mμ und log ε = ca. 4,22 (in Alkohol); die in XII vorhandene Konjugation ist somit aufgehoben.

Honghelosid C (I).

Die 624 mg Rohkristalle wurden zur Reinigung nochmals an Al_2O_3 chromatographiert, wobei 120 mg amorphes Material abgetrennt werden konnte. Alle Kristallfraktionen erwiesen sich als identisch und wurden vereinigt. Aus Methanol-Äther 255 mg hygroskopische, verfilzte Nadeln, Smp. 155—158° (Sintern ab 150°); $[\alpha]_D^{18} = -9{,}6° \pm 3°$ (c = 0,8335 in Methanol).

8,28 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}08° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse Trocknung 4 Stunden (Gew.-Verlust 5,85%)

2,976 mg Subst. gaben 6,69 mg CO_2 und 2,15 mg H_2O (*S. W.*)

2,364 mg Subst. verbr. 1,150 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{38}H_{58}O_{14}$	Ber. C 61,77	H 7,91	—OCH_3	4,20%
(738,84)	Gef. „ 61,34	„ 8,08	„	5,03%

Legal-Reaktion: rot; *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ; UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve a. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: grüngelb-orange (5′)-braunorange (45′)-grünbraun (90′).

Acetat II. 42 mg Honghelosid C (I) vom Smp. 152—156° in 1,2 cm³ absolutem Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 56 mg Schaum. Nach Chromatographie an 2 g Al_2O_3 aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther farblose Körnchen, Smp. 172—174°; $[\alpha]_D^{18} = -7{,}5° \pm 2°$ (c = 1,082 in Chloroform).

10,73 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}081° \pm 0{,}02°$

3,302 mg Subst. gaben 7,39 mg CO_2 und 2,28 mg H_2O (*S. W.*)

2,603 mg Subst. verbr. 1,051 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{46}H_{66}O_{18}$	Ber. C 60,91	H 7,33	—OCH_3	3,43%
(906,99)	Gef. „ 61,07	„ 7,73	„	4,18%

UV.-Spektrum: $\lambda_{max} = 216$ mμ; log ε = 4,16 (Kurve b). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: grüngelb-orange (5′)-rosaorange (45′)-rosa (60′)-grau (90′).

Enzymatische Spaltung von Honghelosid C (I).

260 mg Honghelosid C (I) vom Smp. 148—156° wurden in 100 cm³ Wasser gelöst, mit 500 mg Enzympräparat[1]) aus den Samen von Adenium multiflorum, sowie 1 cm³ Toluol versetzt und 4 Tage bei 37° stehengelassen. Dann im Vakuum bei 40° Badtemperatur auf 20 cm³ eingeengt, mit 100 cm³ Alkohol versetzt, durch Kieselgur filtriert, Filtrat im Vakuum auf 20 cm³ eingeengt, mit 40 cm³ Wasser versetzt und nach vollständiger Entfernung des Alkohols im Vakuum 5mal mit je 30 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. (Wässerige Lösung zur Isolierung der Glucose.) Die mit wenig Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen im Vakuum 165 mg farblosen Schaum. Zweimaliges Kristallisieren aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser gab 25 mg Anhydroderivat VI in farblosen Nadeln vom Doppel-Smp. 208—211°/218° (nach teilweiser Umwandlung in Platten), Mischprobe ebenso; $[\alpha]_D^{14} = +71{,}3° \pm 2°$ (c = 1,152 in Methanol).

11,445 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}819° \pm 0{,}02°$

3,776 mg Subst. gaben 9,625 mg CO_2 und 2,953 mg H_2O (OAB.)

$C_{30}H_{44}O_7$ (516,65) Ber. C 69,73 H 8,59% Gef. C 69,65 H 8,75%

UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 270$ mμ, log ε = 4,25 (Kurve c).

Da die fraktionierte Kristallisation der Mutterlaugen nicht gelang, wurde die gesamte Mutterlauge (120 mg) sorgfältig an 5 g schwach aktivem Al_2O_3[2]) chromatographiert.

[1]) Siehe spätere Mitteilung über die Glykoside aus den Samen von Adenium multiflorum.

[2]) Hier wäre wieder Magnesiumsilikat besser gewesen. Es wurde ein Präparat von Al_2O_3 verwendet, das sich durch Vorversuche in bezug auf die Abspaltung von Essigsäure als nahezu unwirksam erwies.

Die mit Äther und Äther-Chloroform-Gemischen bis zu 50% Chloroformgehalt eluierten Anteile gaben nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther 27 mg reines III in zu Drusen vereinigten Nadeln, Smp. 208—212°; $[\alpha]_D^{16} = -16{,}2° \pm 2°$.

12,331 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}201° \pm 0{,}02°$

3,749 mg Subst. gaben 9,17 mg CO_2 und 2,85 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{32}H_{48}O_9$ (576,70) Ber. C 66,64 H 8,39% Gef. C 66,75 H 8,51%

UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 216$ mμ, log $\varepsilon = 4{,}17$ (Kurve b).

Die wenig später mit Äther-Chloroform (2:3) und (1:3) eluierten Fraktionen gaben noch 26 mg Gemisch von III und VI, während mit reinem Chloroform weitere 15 mg reines VI erhalten werden konnten.

Isolierung der D-Glucose. Die wässerige Phase gab 70 mg rohe D-Glucose. Sie wurde analog wie bei enzymatischer Spaltung von XV (siehe dort) gereinigt und mit HCl in Methanol gekocht, worauf sich etwas krist. α-Methyl-D-Glucosid vom Smp. 164—168° (Mischprobe) isolieren liess.

Digitalinum-verum-hexacetat (XVI) aus Adenium Honghel.

4,0 g Rohkristalle wurde an 120 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierten Anteile (3,0 g) gaben aus Aceton-Äther, dann aus Aceton-Benzol durch Einengen 2,4 g farblose Nadeln mit Doppel-Smp. ca. 160—170°/220—230°; $[\alpha]_D^{15} = -16{,}1° \pm 2°$ (c = 1, 60 in Chloroform).

10,522 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -0{,}17° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse Trocknung 6 Stunden

3,858 mg Subst. gaben 8,459 mg CO_2 und 2,615 mg H_2O (OAB.)

3,171 mg Subst. gaben 0,966 mg AgJ (*Zeisel*) (OAB.)

$C_{48}H_{68}O_{20}$ (965,02) Ber. C 59,73 H 7,12 —OCH_3 3,22%
Gef. „ 59,84 „ 7,59 „ 4,02%

Legal-Reaktion: rot; UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 217$ mμ, log $\varepsilon = 4{,}12$. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4: grüngelb — orange (2′) — rotorange (30′) — beigerosa (2 Stunden).

Authentisches XVI aus Digitalis purpurea schmolz nach analogem Verreiben genau gleich, die Mischprobe ebenso. Auch die Farbreaktionen waren gleich.

Bei obiger Chromatographie wurden mit Benzol-Chloroform (2:3) sowie mit reinem Chloroform noch 0,7 g Material eluiert (enthält rohes XVIII siehe unten), das nicht kristallisierte. Es wurde mit den 0,58 g Mutterlaugen von XVI vereinigt und das Ganze (1,28 g) für den folgenden Versuch verwendet.

16-Anhydro-digitalinum-verum (XVII).

Die genannten 1,28 g amorphes Material aus obiger Chromatographie wurden wie für Digitalinum verum beschrieben (siehe unten) verseift. Die Aufarbeitung ergab 550 mg Chloroform-Auszug und 470 mg Chloroform-Äthanol-(2:1)-Auszug. Der Chloroformteil gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 25 mg farblose Nadeln vom Smp. 280—283°; $[\alpha]_D^{20} = -8{,}7° \pm 2°$ (c = 1,304 in Pyridin).

12,958 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}114° \pm 0{,}02°$

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 wie bei XVI. UV.-Absorptions-Spektrum: $\lambda_{max} = 272$ mμ, log $\varepsilon = 4{,}23$ (Kurve c).

Acetat XVIII aus XVII. 20 mg XVII vom Smp. 280—283° wurden mit 1,1 cm³ absolutem Pyridin und 1,0 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus Aceton-Benzol gab 20 mg Nadeln vom Smp. 264—266°; $[\alpha]_D^{20} = +26{,}2° \pm 2°$ (c = 1,275 in Chloroform).

12,670 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0{,}333° \pm 0{,}02°$

Trocknung zur Analyse 5 Stunden

3,187 mg Subst. gaben 7,12 mg CO_2 und 2,09 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{46}H_{64}O_{18}$ (904,97) Ber. C 61,05 H 7,13% Gef. C 60,96 H 7,34%

Die Mischprobe mit authentischem Anhydrodigitalinum-verum-pentacetat (XVIII) zeigte keine Depression.

Digitalinum verum (XV) aus Adenium Honghel.

885 mg Acetat XVI aus Adenium Honghel wurden, wie bei dem Präparat aus Digitalis purpurea beschrieben[9]), verseift und gaben 0,70 g rohes XV. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser gab 0,47 g farblose, kristalline Körner (Drusen), Smp. 240—243°; $[\alpha]^{20} = -1{,}1° \pm 3°$ (c = 0,894 in Methanol).

8,885 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0{,}01° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse Trocknung 6 Stunden (Gew.-Verlust 4,27%)

3,434 mg Subst. gaben 7,62 mg CO_2 und 2,35 mg H_2O (*S. W.*)

3,304 mg Subst. verbr. 1,360 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{36}H_{56}O_{14}$	Ber. C 60,66	H 7,92	—OCH_3 4,36%
(712,81)	Gef. „ 60,61	„ 7,66	„ 4,31%

Authentisches XV aus Digitalis purpurea sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Farbreaktionen ebenfalls gleich (wie bei XVI).

Enzymatische Spaltung von Digitalinum verum (XV) aus Adenium Honghel.

1,18 g Digitalinum verum (XV) aus Adenium Honghel (Rohprodukt der Verseifung von 1,44 g reinem Acetat XVI) vom Smp. 215—235° wurden in 1 Liter destilliertem Wasser gelöst, mit 1,9 g Enzympräparat aus den Samen von Adenium multiflorum und 5 cm³ Toluol versetzt und 4 Tage bei 37° stehengelassen. Aufarbeitung wie bei der Spaltung von Honghelosid C (I) gab 0,9 g Chloroform-Auszug. Die wässerige Phase gab bei anschliessendem Ausschütteln mit Chloroform-Alkohol (2:1) noch 15 mg Extrakt (ungespaltenes XV). Die dann verbleibende wässerige Phase diente zum Nachweis der D-Glucose (siehe unten).

Desgluco-digitalinum-verum (XIX) aus Adenium Honghel.

Der obige Chloroformextrakt gab aus Aceton-Äther 470 mg farblose Blättchen, Smp. 232—234°; $[\alpha]_D^{18} = +18{,}8° \pm 2°$ (c = 1,04 in Methanol).

10,322 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}195° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse Trocknung 6 Stunden (Gew.-Verlust 1,04%)

3,243 mg Subst. gaben 7,75 mg CO_2 und 2,37 mg H_2O (*S. W.*)

4,320 mg Subst. verbr. 2,351 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB.)

$C_{30}H_{46}O_9$	Ber. C 65,43	H 8,42	—OCH_3 5,64%
(550,67)	Gef. „ 65,21	„ 8,18	„ 5,63%

Legal-Probe: rot; *Keller-Kiliani*: negativ; 84-proz. H_2SO_4 wie XV; UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} = 218$ mμ; log $\varepsilon = 4{,}18$. Chromatographie der Mutterlauge (siehe anschliessend) gab noch 80 mg reines XIX. Ausbeute total 550 mg = 60%.

Acetat XXI. 35 mg Desgluco-digitalinum-verum (XIX) vom Smp. 232—234° mit 0,6 cm³ absolutem Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 3 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 46 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther und Aceton-Äther lange farblose Nadeln, Smp. 147—150°, $[\alpha]_D^{18} = -5{,}4° \pm 2°$ (c = 1,374 in Chloroform).

13,644 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}074° \pm 0{,}02°$

4,890 mg Subst. gaben 11,406 mg CO_2 und 3,246 mg H_2O (OAB.)

$C_{36}H_{52}O_{12}$ (676,78) Ber. C 63,89 H 7,75% Gef. C 63,65 H 7,43%

Isolierung der Nebenprodukte 1 (XXII ?) und 2 (XX ?).

Die Mutterlaugen der obigen Kristalle (420 mg) wurden an 24 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chloroform eluierten Anteile (57 mg) gaben aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther 10 mg Nebenprodukt 1 (XXII ?).

Die mit Chloroform-Methanol (99:1) eluierbaren Anteile gaben noch 80 mg reines XIX.

Die mit Chloroform-Methanol (98:2) eluierbaren Anteile (70 mg) lieferten aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 30 mg Nebenprodukt 2 (XX ?).

Nebenprodukt 1 (XXII ?).

Farblose Nadeln vom Doppel-Smp. 157—160°/232—243°; $[\alpha]_D^{18} = +66{,}0° \pm 3°$ (c = 0,824 in Methanol).

8,191 mg Subst. zu 0,9935 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}544° \pm 0{,}02°$

2,833 mg Subst. gaben 6,90 mg CO_2 und 2,06 mg H_2O (*S. W.*)

$C_{32}H_{46}O_9$ (574,69) Ber. C 66,87 H 8,07% Gef. C 66,46 H 8,14%

UV.-Absorptions-Spektrum: $\lambda_{max} = 270$ mμ; $\log \varepsilon = 4{,}26$ (Kurve c). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 wie XV.

Acetat XXIII. 5 mg Nebenprodukt 1 (XXII ?) vom Smp. 155—170°/225—235° in 0,5 cm³ absolutem Pyridin und 0,4 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung, dann Kristallisation aus Aceton-Äther gab farblose, zu Rosetten vereinigte Plättchen, Smp. 238—244°; $[\alpha]_D^{19} = +61{,}1° \pm 6°$ (c = 0,3295 in Chloroform).

3,270 mg Subst. zu 0,9935 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}201° \pm 0{,}02°$

Nebenprodukt 2 (XX ?).

Farblose Prismen, Smp. 248—251°; $[\alpha]_D^{18} = +18{,}9° \pm 2°$ (c = 1,110 in Methanol).

11,023 mg Subst. zu 0,9935 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}21° \pm 0{,}02°$

4,379 mg Subst. gaben 10,440 mg CO_2 und 3,283 mg H_2O (OAB.)

$C_{34}H_{50}O_{11}$ (634,74) Ber. C 64,33 H 7,95%

$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70) Ber. „ 64,84 „ 8,16% Gef. C 65,06 H 8,39%

UV.-Absorptions-Spektrum: $\lambda_{max} = 217$ mμ, $\log \varepsilon = 4{,}22$ (Kurve a). Mischprobe mit Desgluco-digitalinum-verum (XIX) zeigte starke Depression. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 gleich wie XV.

Acetat (wahrscheinlich identisch mit XXI). 10 mg Nebenprodukt 2 (XX ?) vom Smp. 248—251° wurden wie oben acetyliert. Aus Methanol-Äther 7 mg Nadeln, Smp. 147—150°; $[\alpha]_D^{18} = -4{,}6° \pm 4°$ (c = 0,525 in Chloroform).

5,215 mg Subst. zu 0,9935 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}024° \pm 0{,}02°$

Die Mischprobe mit XXI aus XIX schmolz ebenso.

Isolierung der D-Glucose.

Die mit Chloroform und Chloroform-Alkohol (2:1) erschöpfend ausgeschüttelte wässerige Phase der enzymatischen Spaltung von XV wurde im Vakuum zu dünnem Sirup eingedampft. Dieser wurde mit 10 cm³ Methanol verdünnt und mit 50 cm³ absolutem Äthanol versetzt. Die flockige Fällung wurde durch Filtration entfernt, mit Methanol gewaschen und das Filtrat im Vakuum ganz eingedampft und getrocknet. Es wurde in reinem Methanol gelöst, nochmals filtriert und das Filtrat eingedampft. Der leicht gelbliche Sirup wurde in Wasser gelöst, mit einer kleinen Menge gewaschener Kohle entfärbt und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft. Es resultierte 255 mg farbloser, in Methanol löslicher Sirup, der nach dem Resultat eines Papier-Chromatogramms als einzigen Zucker Glucose enthielt[1]). Zur weiteren Charakterisierung wurden 75 mg Sirup mit 3 cm³ 1-proz. HCl in Methanol 24 Stunden unter Rückfluss gekocht, mit $PbCO_3$ heiss neutralisiert, mit wenig gewaschener Kohle entfärbt und eingedampft. Aus Methanol-Aceton kristallisierten nach Impfen 27 mg Nadeln vom Smp. 148—160°. Sie wurden im Molekularkolben bei

[1]) Wir danken Herrn *M. A. Jermin*, Cambridge (England), bestens für die Ausführung dieser Prüfung.

0,01 mm und 140—160° Badtemperatur sublimiert und aus Methanol-Aceton umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp. 165—168°, $[\alpha]_D^{14} = +152{,}5^0 \pm 3^0$ (c = 0,9773 in Wasser).

9,708 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +1{,}49^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde 2 Tage im Hochvakuum bei 20° über P_2O_5 getrocknet (Schweinchen).

3,970 mg Subst. gaben 6,295 mg CO_2 und 2,636 mg H_2O (OAB.)

$C_7H_{14}O_6$ (194,18) Ber. C 43,29 H 7,27% Gef. C 43,22 H 7,42%

Die Mischprobe mit authentischem α-Methyl-D-glucosid-⟨1,5⟩ schmolz gleich.

Enzymatische Spaltung von Digitalinum verum (XV) aus Digitalis purpurea.

500 mg Digitalinum verum (XV) vom Smp. 225—229° aus Digitalis purpurea wurden, wie oben beschrieben, enzymatisch gespalten. Erhalten wurden 400 mg roher Chloroform-Extrakt. Aus Methanol-Äther 190 mg Blättchen, Smp. 232—235°; $[\alpha]_D^{19} = +17{,}8^0 \pm 2^0$ (c = 1,363 in Methanol).

13,554 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}243^0 \pm 0{,}02^0$

Trocknung zur Analyse 6 Stunden.

4,524 mg Subst. gaben 10,817 mg CO_2 und 3,331 mg H_2O (OAB.)

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67) Ber. C 65,43 H 8,42% Gef. C 65,26 H 8,24%

Die Mischprobe mit dem Präparat aus Adenium Honghel schmolz genau gleich. Auf die Chromatographie der Mutterlaugen und die Isolierung des Zuckers wurde verzichtet.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikrolabor der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH.), Mikrolabor der Organ.-chem. Anstalt, Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB.), bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (*S.W.*), Mikro-analytisches Labor der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel (Leitung Dr. *H. Gysel*) (Ciba).

Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

Aus den Stengeln von Adenium Honghel *A. DC.* liessen sich 2 kristallisierte herzaktive Glykoside isolieren, die als Honghelosid A und Honghelosid C bezeichnet werden. Ein drittes Glykosid (Honghelosid B) liess sich in Form seines Acetates isolieren, das sich als identisch mit dem bekannten Digitalinum-verum-hexacetat erwies. Es ist ungewiss, ob Honghelosid B mit dem freien Digitalinum verum identisch ist, oder ob es ein partiell acetyliertes Digitalinum verum darstellt.

Honghelosid A besitzt die Formel $C_{32}H_{48}O_9$ und konnte als Cymarosid des Oleandrigenins erkannt werden. Durch Chromatographie an Al_2O_3 wird es weitgehend in Desacetyl-anhydro-Honghelosid A übergeführt, das biologisch unwirksam ist. Honghelosid C besitzt die Formel $C_{38}H_{58}O_{14}$ und konnte durch Hydrolyse mit einem aus den Samen von Adenium multiflorum *Kl.* erhaltenen Ferment in Honghelosid A und D-Glucose gespalten werden, daneben entstand auch Desacetyl-16-anhydro-honghelosid A. Durch diese Spaltung ist die Konstitution des Honghelosids C weitgehend bewiesen. Auch Digitalinum verum liess sich mit demselben Ferment in Desglucodigitalinum-verum und D-Glucose spalten.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.