

in Wasser wurde mit CO_2 neutralisiert, im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem Aceton ausgezogen. Nach Zugabe desselben Volumen Äther wurde über Celite filtriert und nach dem Einengen im Molekularkolben destilliert. Bei $50\text{--}80^\circ/0,05$ Torr destillierten 100 mg eines zähflüssigen, farblosen Öls, das nach Versetzen mit Äther beim Animpfen sofort krist. Nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton-Äther (ca. 1:4) betrug der Smp. $92\text{--}95^\circ$. Mischsmp. mit natürlicher Cymarose: $90\text{--}93^\circ$. $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +48,9^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,47$ in Wasser).

4,67 mg Subst. in $0,9935 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_{\text{D}}^{18} = +0,23^\circ \pm 0,02^\circ$

Zusammenfassung.

Die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von 4,6-Ditosyl-2,3-anhydro- α -methyl-D-allosid liefert je nach der gewählten Reaktionsdauer entweder α -Methyl-D-digitoxosid oder sein 4-Tosyl-Derivat, das leicht in Cymarose übergeführt werden kann. Die beschriebenen Reaktionen stellen die gleichzeitige Reduktion einer Hexose in der 2- und in der 6-Stellung dar.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.
(Vorsteher: Prof. T. Reichstein).

12. Partialsynthese des Strophanthidin- α -D-lyxosids¹⁾.

Glykoside und Aglykone, 87. Mitteilung²⁾3)

von K. Reyle und T. Reichstein.

(26. XI. 51.)

Desglucocheirotxin^{a)} ist ein Monoglykosid des Strophanthidins (VI) und enthält als Zuckerkomponente möglicherweise D-Lyxose. Wenn dies richtig ist, so muss, wie aus den Drehungswerten (siehe unten) hervorgeht, Desglucocheirotxin ein β -D-Lyxosid des Strophanthidins sein und die Formel I besitzen. Vorliegende Arbeit hatte ursprünglich den Zweck, dies durch Partialsynthese zu beweisen. Dieses Ziel wurde jedoch nicht erreicht, da bisher nur das Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) erhalten werden konnte.

Für die Synthese wurde Strophanthidin (VI) mit amorpher Acetobrom-D-lyxose (VIII)^{c)} umgesetzt, wobei wieder die von *Meystre & Miescher*⁴⁾ angegebene Variante der Methode von *Königs & Knorr*⁵⁾ benützt wurde. Die Wahrscheinlichkeit, auf diesem Wege zum β -Deri-

¹⁾ Auszug aus Diss. K. Reyle, Basel, die demnächst erscheint.

²⁾ 86. Mitteilung: T. Reichstein, Helv. **35**, 64 (1952).

³⁾ Die mit Buchstaben versehenen Fussnoten siehe bei den Formeln.

⁴⁾ Ch. Meystre & K. Miescher, Helv. **27**, 231 (1944).

⁵⁾ W. Königs & E. Knorr, Sitzungsberichte der Bayr. Akad. Wiss. München **30**, 103 (1900); B. **34**, 957 (1901).

vat I zu gelangen, war nicht gross. Acetobrom-D-lyxose (VIII) ist bisher nur in amorphem Zustand bekannt. Solche Präparate dürften vorwiegend aus der α -Form (entsprechend Formel VIII) bestehen, da sie mit Methanol und Chinolin viel Diacetyl-D-lyxose-1,2-orthoacetat-methylester liefern^c). Bei der Umsetzung mit Methanol und Ag_2CO_3 gaben sie vorwiegend Diacetyl-D-lyxose-1,2-orthoacetat-methylester und in kleineren Mengen α -Methyl-D-lyxosid-triacetat. Der Verlauf der *Königs-Knorr*-Synthese ist stark vom räumlichen Bau der Halogenose abhängig und lässt sich bis heute nicht sicher voraussagen, obwohl die Reaktion an sehr vielen Beispielen studiert wurde. *Hudson* und Mitarbeiter¹⁻⁶) haben in letzter Zeit besonders eine grössere Zahl von Benzohalogenosen mit Methanol umgesetzt und die folgenden Regeln³) aufgestellt:

a) Stehen in einer Acylohalogenose die funktionellen Gruppen an C-1 und C-2 in trans-Stellung zueinander, so findet bei der Umsetzung mit Alkohol (ohne Säureacceptor, also in saurem Medium) Glykosidbildung ohne Konfigurationswechsel an C-1 statt. Bei Anwendung eines Säureacceptors bildet sich vorwiegend Ortho-Ester.

b) Bei cis-Stellung der zwei funktionellen Gruppen an C-1 und C-2 bewirkt Umsetzung mit Alkohol Glykosidbildung unter Umkehrung der Konfiguration an C-1. Auch bei Anwendung eines Säureacceptors entsteht dasselbe Produkt, und es wird kein Ortho-Ester gebildet.

Demnach sollten die entstehenden Glykoside in allen Fällen trans-Stellung der funktionellen Gruppe an C-1 und C-2 zeigen. Regel b) steht in guter Übereinstimmung mit anderen Literaturangaben. Bei Regel a) scheint dies weniger der Fall zu sein. Bei ihren Untersuchungen über den Mechanismus der Bildung von Ortho-Estern zeigten *Isbell & Frush*⁷), dass α -Acetobrom-D-mannose (trans-Derivat) mit Methanol und Ag_2CO_3 die drei folgenden Produkte liefert: α -Methyl-D-mannosid-tetracetat, β -Methyl-D-mannosid-tetracetat und Triacetyl-D-mannose-1,2-orthoacetat-methylester. Die Ausbeuten waren stark von den Versuchsbedingungen (Temperatur, indifferentes Lösungsmittel) abhängig, und unter gewissen Bedingungen wurde überhaupt kein α -Methyl-D-mannosid-tetracetat erhalten, was in Widerspruch zu obiger Regel a) steht. Hingegen gab α -Acetobrom-D-glucose (cis-Deri-

¹) R. Jeanloz, H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson, Am. Soc. **70**, 4055 (1948).

²) R. K. Ness, H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson, Am. Soc. **72**, 2200 (1950).

³) H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson, Am. Soc. **72**, 4173 (1950).

⁴) R. K. Ness, H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson, Am. Soc. **73**, 296 (1951).

⁵) R. K. Ness, H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson, Am. Soc. **73**, 959 (1951).

⁶) H. G. Fletcher Jr., R. K. Ness & C. S. Hudson, Am. Soc. **73**, 3698 (1951). In dieser letzten Arbeit wird die Herstellung von amorpher α -Benzobrom-D-lyxose beschrieben. Umsetzung derselben mit Methanol gab amorphes α -Methyl-D-lyxosid-tribenzoat, aus welchem nach Verseifung krist. α -Methyl-D-lyxosid erhalten wurde.

⁷) H. S. Isbell & H. L. Frush, J. Res. Nat. Bur. Standards **43**, 161 (1949).

vat) in guter Übereinstimmung mit Regel b) auch unter verschiedenen Versuchsbedingungen immer nur β -Methyl-D-glucosid-tetracetat. Auch α -Acetobrom-L-rhamnose (trans-Derivat) reagiert nach *R. K. Ness & Mitarb.*¹⁾ weitgehend nach Regel a) und liefert mit Methanol vorwiegend (41,6%) α -Derivat und nur 2,2% β -Derivat. Die früheren Befunde von *E. Fischer & Mitarb.*²⁾, die nur β -Derivat isolierten, werden mit teilweiser Verseifung während der Umsetzung erklärt, wodurch das α -Derivat der Isolierung entging.

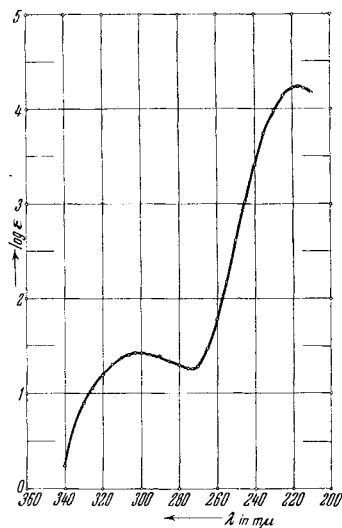


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol³⁾. Strophanthidin- α -D-lyxosid-triacetat (X); Maxima bei 303 m μ ; $\log \epsilon = 1,42$ und 217 m μ ; $\log \epsilon = 4,23$, berechnet auf $C_{34}H_{46}O_{13}$ (662,71).

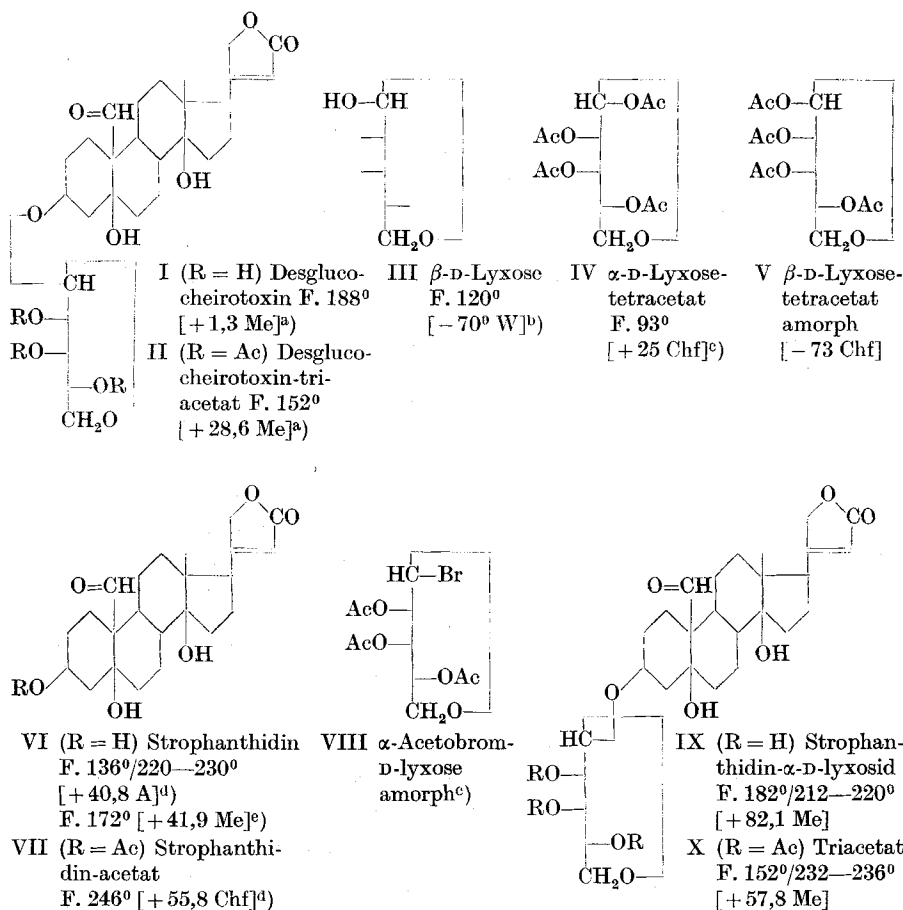
Die Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit amorpher α (?)-Acetobrom-D-lyxose (VIII) (erhalten aus krist. α -D-Lyxose-tetracetat (IV)) in Gegenwart von Ag_2CO_3 in Dioxan-Benzol wurde zunächst in genau gleicher Weise durchgeführt wie bei der Teilsynthese des Convallatoxins⁴⁾. Nach den dort gemachten Erfahrungen wurde auf die Isolierung des Acetats aus dem rohen Reaktionsgemisch verzichtet und dieses zur Entfernung der störenden Zuckerderivate zunächst mit $KHCO_3$ in wässrigem Methanol verseift. Anschliessend wurde aus wässriger Phase mit Äther, Chloroform und Chloroform-Alkoholgemischen ausgeschüttelt, wobei nur die Steroid-Derivate extrahiert werden, während die Zucker-Derivate im Wasser verbleiben. Aus

¹⁾ *R. K. Ness, H. G. Fletcher Jr. & C. S. Hudson*, Am. Soc. **73**, 296 (1951).

²⁾ *E. Fischer, M. Bergmann & A. Rabe*, B. **53**, 2362 (1920).

³⁾ Aufgenommen mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU.

⁴⁾ *K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1541 (1950).



Ungewisse Nebenprodukte:

XI Strophanthidin-dilyxosid $C_{33}H_{48}O_{14}$ (?), F. 258–262° (Zers.); [+ 43,9 Py].

XII Acetat von XI amorph.

XIII Nebenprodukt $C_{23}H_{32}O_7$ (?), F. 145–148°; [+ 29,4 Me].

XIV Acetat von XIII $C_{25}H_{34}O_8$ (?), F. 220–222°; [+ 13,5 Me].

XV Dianhydro-strophanthidin (?) $C_{23}H_{28}O_4$ (? ?), F. 205–210°; [+ 79,2 Me].

XVI Acetat von XV $C_{25}H_{30}O_5$ (? ?) 115°/155°; [+ 71,6 Me]

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: A = Alkohol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Py = Pyridin; W = Wasser.

^{a)} N. M. Shah, K. Meyer & T. Reichstein, Pharm. acta Helv. **24**, 113 (1949).

^{b)} W. N. Haworth & E. L. Hirst, Soc. **1928**, 1221.

^{c)} P. A. Levene & M. L. Wolfrom, J. Biol. Chem. **78**, 525 (1928).

^{d)} T. Reichstein & H. Rosenmund, Pharm. acta Helv. **15**, 150 (1940).

^{e)} W. A. Jacobs & A. Hoffmann, J. Biol. Chem. **67**, 609 (1926); siehe auch F. Feist, B. **33**, 2069 (1900).

500 mg Strophanthidin wurden so 30 mg Ätherextrakt, 45 mg Chloroformextrakt, 100 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt¹⁾, 225 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 75 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt erhalten. Der Ätherextrakt blieb amorph und wurde verworfen. Aus dem Chloroformextrakt liessen sich wenig körnige Kristalle vom Smp. 270—285° isolieren, die nicht weiter untersucht wurden. Die Chloroform-Alkohol-(9:1)- und -(4:1)-Extrakte gaben zusammen 209 mg (= 31,5 %) krist. Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX), das als krist. Triacetat X charakterisiert wurde. Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt lieferte wenig Kristalle vom Smp. 260—280° (Zers.), die nicht weiter untersucht wurden.

Durch eine Modifikation des Verfahrens (Verwendung von frisch bereitetem Ag_2CO_3 sowie Dioxan-Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel an Stelle von Dioxan-Benzol)²⁾ konnte die Ausbeute an IX auf 42 % gesteigert werden. In diesem Versuch wurde aus dem Chloroform-Extrakt eine kleine Menge eines Nebenprodukts XV isoliert (Blättchen, Smp. 205—210°). Es handelt sich möglicherweise um ein Dianhydro-strophanthidin, das in etwas grösserer Menge im Versuch mit Hg(II)-acetat (siehe unten) erhalten wurde, doch passen die Analysenwerte nur schlecht. Der Stoff gab ein krist. Acetat XVI. Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gab etwas Kristalle (Smp. 258—262°), deren Analysen auf ein Strophanthidin-dilyxosid (XI) passen würden. Acetylierung lieferte amorphes Acetat.

Aus den molaren Drehungswerten des Strophanthidin-D-lyxosids und seines Acetats lässt sich nach *Klyne*³⁾ feststellen, dass es sich um die α -Derivate IX und X handeln muss.

	$[\text{M}]_{\text{D}}^{4)}$	
Strophanthidin- α -D-lyxosid (gef.)	+440° $\pm$	16° in Methanol
Strophanthidin (gef.)	+170° $\pm$ ca.	8° in Methanol
Drehungsbeitrag des Zuckeranteils (ber.)	+270° $\pm$ ca.	24° (in Methanol)
α -Methyl-D-lyxosid (gef.) ⁵⁾	+ 98° $\pm$ ca.	3° (in Wasser)
β -Methyl-D-lyxosid (gef.) ⁶⁾	-210° $\pm$ ca.	3° (in Wasser)
Strophanthidin- α -D-lyxosid-triacetat (gef.)	+383° $\pm$	20° (in Methanol)
Strophanthidin (gef.)	+170° $\pm$ ca.	8° (in Methanol)
Drehungsbeitrag des Zuckeranteils (ber.)	+213° $\pm$ ca.	28° (in Methanol)
α -Methyl-D-lyxosid-triacetat (gef.) ⁷⁾	+ 87° $\pm$ ca.	6° (in Chloroform)
β -Methyl-D-lyxosid-triacetat (gef.) ⁶⁾	-318° $\pm$ ca.	6° (in Chloroform)

1) Die Zahlen bedeuten hier und im folgenden das Verhältnis der Volumteile.

2) Nach Vorschlag von Herrn Dr. K. Miescher. Wir danken auch hier für Angabe dieser Verbesserung, die sich auch in anderen Fällen gut bewährt hat.

3) W. Klyne, Proc. Biochem. Soc., Biochem. J. **47**, xli (1950).

4) Molekulare Drehung = $[\alpha]_{\text{D}} \cdot \text{M}/100$ (M = Mol-Gewicht).

5) F. P. Phelps & C. S. Hudson, Am. Soc. **48**, 503 (1926).

6) H. S. Isbell & H. L. Frush, J. Res. Nat. Bur. Standards **24**, 125 (1940).

7) F. P. Phelps & C. S. Hudson, Am. Soc. **50**, 2049 (1928); P. A. Levene & M. L. Wolfrom, J. Biol. Chem. **78**, 525 (1928).

Die entsprechenden Werte für Desglucocheirotxin und sein Acetat sind:

	$[M]_D$	
Desglucocheirotxin (gef.)	+ 7° ±	16° (in Methanol)
Strophanthidin (gef.)	+ 170° ± ca.	8° (in Methanol)
Drehungsbeitrag des Zuckeranteils (ber.)	- 163° ± ca.	24° (in Methanol)
Desglucocheirotxin-triacetat (gef.)	+ 190° ±	20° (in Methanol)
Strophanthidin (gef.)	+ 170° ± ca.	8° (in Methanol)
Drehungsbeitrag des Zuckeranteils	+ 20° ± ca.	28° (in Methanol)

Die so berechneten Werte wären somit mit den Formeln IX und X verträglich. Am besten stimmen die Werte für I. Völlige Unstimmigkeit besteht aber bei II¹⁾.

Es wurden daher noch einige Versuche unternommen, um das Strophanthidin- β -D-lyxosid (I) auf teilsynthetischem Wege zu erhalten. Sie verliefen aber alle negativ. Zunächst wurde krist. β -D-Lyxose (III) mit Pyridin-Acetanhydrid bei 0° acetyliert. Neben dem bekannten krist. α -D-Lyxose-tetracetat (IV) entstand dabei das β -Derivat (V), das aber auch nach chromatographischer Reinigung nicht kristallisierte. Umsetzung des β -Tetracetats V mit HBr in Eisessig lieferte ein amorphes Präparat von Acetobrom-D-lyxose, das möglicherweise eine ähnliche Zusammensetzung besaß wie das aus IV erhaltene VIII²⁾; es lieferte mit Strophanthidin und Ag_2CO_3 das Strophanthidin- α -D-lyxosid (VI) in 25,4% Ausbeute.

Schlubach³⁾ sowie Schlubach und Mitarb.⁴⁾ gelang es, durch kurzes Erwärmen von α -Acetobrom-D-glucose mit $AgCl$ in Äther krist. β -Acetochlor-D-glucose herzustellen. Analog konnten krist. β -Acetochlor-D-galaktose⁵⁾ und β -Acetochlor-D-xylose⁵⁾ aus den α -Acetobromderivaten gewonnen werden. Bei längerer Einwirkung von $AgCl$ in Äther gingen diese β -Acetochlorzucker wieder in die α -Formen über. Die Änderung der spez. Drehung von β -Acetochlor-D-glucose in Methanol⁴⁾ wurde auch so gedeutet, dass zunächst Umwandlung in die α -Form und anschliessend Bildung von β -Methyl-D-glucosid-tetracetat stattfindet. Hingegen gelang es Brigl & Keppler⁶⁾ durch Umsetzung von 2-Trichloracetyl-3,4,6-triacetyl-1- β -chlor-D-glucose mit Methanol und Ag_2CO_3 in der Wärme und anschliessende Ver-

¹⁾ Würde man für Desglucocheirotxin-acetat (II) an Stelle von $[M]_D = +190^\circ$ den negativen Wert -190° einsetzen, so wäre gute Übereinstimmung ($-360^\circ \pm 28^\circ$) mit dem molekularen Drehungsbeitrag des β -Methyl-D-lyxosid-triacetats ($-318^\circ \pm 6^\circ$) festzustellen. Leider reichte die noch vorhandene Menge des Desglucocheirotxin-acetats für eine Wiederholung der Drehung nicht mehr aus.

²⁾ E. Fischer, B. **44**, 1898 (1911), erhielt α -Acetobrom-D-glucose sowohl aus α - wie aus β -D-Glucose-pentacetat.

³⁾ H. H. Schlubach, B. **59**, 840 (1926).

⁴⁾ H. H. Schlubach, P. Stadler & J. Wolf, B. **61**, 287 (1928).

⁵⁾ H. H. Schlubach & R. Gilbert, B. **63**, 2292 (1930).

⁶⁾ P. Brigl & H. Keppler, B. **59**, 1588 (1926).

seifung neben wenig β -Derivat in guter Ausbeute α -Methyl-D-glucosid zu erhalten. Auch *Hickinbottom*¹⁾ konnte aus 3,4,6-Triacetyl-1- β -chlor-D-glucose mit Methanol und Ag_2CO_3 nach Verseifung reichliche Mengen α -Methyl-D-glucosid gewinnen. — Wir haben daher die rohe Acetobrom-D-lyxose (VIII) mit AgCl in Äther kurz erwärmt und das erhaltene amorphe Rohprodukt (β (?)-Acetochlor-D-lyxose) mit Strophanthidin und Ag_2CO_3 umgesetzt. Die wie oben durchgeführte Aufarbeitung gab Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) in 5,8% Ausbeute sowie (aus dem Ätherextrakt nach Acetylierung) eine kleine Menge eines krist. Nebenproduktes XIII, dessen Zusammensetzung nicht sicher abgeklärt ist, und das sich am besten als gut krist. Acetat XIV abtrennen liess.

Das β -Derivat I konnte bisher nicht erhalten werden.

Nach *Zemplén* und Mitarb.²⁾³⁾ lassen sich aus Acetohalogenosen mit Hg(II) -acetat in Alkohol α - oder β -Glykoside erhalten, wobei die Reaktion durch die Menge des verwendeten Alkohols gelenkt werden kann. *Plattner & Uffer*⁴⁾ konnten aus Sterinderivaten mit der Hg(II) -acetat-Methode unter Verwendung der azeotropen Destillation Gemische von α - und β -Glykosiden erhalten. Wir haben daher jetzt auch Strophanthidin (VI) mit überschüssiger Acetobrom-D-lyxose in Gegenwart von Hg(II) -acetat analog umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte krist. Strophanthidin- α -D-lyxosid in 5% Ausbeute und eine kleine Menge von XV, nach Acetylierung auch noch etwas XIV sowie eine Spur eines Nebenproduktes, das nicht mit Sicherheit von XIV verschieden war. Das isomere β -Derivat I konnte auch hier nicht gefasst werden. Es besteht natürlich noch die Möglichkeit, dass I nicht (oder schwer) kristallisiert und dass Desglucocheirototoxin eine andere Formel besitzt. Letzteres soll sobald wie möglich geprüft werden⁵⁾.

Strophanthidin- α -D-lyxosid-triacetat (X) zeigt in alkoholischer Lösung im Ultraviolett das in Fig. 1 wiedergegebene Absorptionsspektrum. Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, die Toxizität von Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) an der Katze zu bestimmen⁶⁾. Er fand als geometrisches Mittel der letalen Dosis an 10 Tieren $0,1429 \pm 0,0166$ mg/kg. Der Stoff ist daher etwas weniger toxisch als Desglucocheirototoxin⁷⁾.

1) *W. J. Hickinbottom*, Soc. **1929**, 1676.

2) *G. Zemplén & Z. S. Nagy*, B. **63**, 368 (1930).

3) *G. Zemplén & A. Gerecs*, B. **63**, 2720 (1930).

4) *Pl. A. Plattner & A. Uffer*, Helv. **28**, 1049 (1945).

5) Desglucocheirototoxin ist recht schwer zugänglich, so dass der Abbau zur sicheren Identifizierung der Zuckerkomponente noch nicht wiederholt werden konnte.

6) Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Übermittlung seiner Resultate.

7) Für Desglucocheirototoxin fand *Chen* früher $0,0964 \pm 0,0063$ mg/kg^a).

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden, wenn nichts anderes erwähnt, 1 Std. bei 0,01 Torr und 80° getrocknet, zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 (sonst Zeit- und Temp.-Abgabe). Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform (oder Äther), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen. Ausführung der *Legal*-Reaktion: ca. 1 mg Subst. im Glühröhrchen in 1 Tropfen Pyridin gelöst, mit 1 Tropfen 5-proz. Na-nitroprussiatlösung, dann mit 1 Tropfen 2-n. NaOH-Lösung versetzt. Ausführung der Tetranitromethanprobe: ca. 1 mg Subst. im Glühröhrchen in möglichst wenig Chloroform gelöst, mit 1 Tropfen Tetranitromethan versetzt bei Tageslicht gegen weißen Hintergrund beobachtet. Zuckernachweis nach *Aebi & Reichstein*¹⁾.

α -D-Lyxose-tetracetat (IV)^{c)}.

1,5 g β -D-Lyxose (III) vom Smp. 120–122°^{b)} mit 1 g wasserfreiem Na-acetat und 10 cm³ Acetanhydrid 2½ Std. auf 100° erhitzt. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther (1:3) gab 3,2 g Rohprodukt. Aus Äther-Petroläther 1,45 g farblose Nadeln, Smp. 96–97°. Zur Drehung wurde 1 Std. bei 40° im Hochvakuum getrocknet. $[\alpha]_D^{17} = +23,6^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,370 in Chloroform).

13,872 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,323^\circ \pm 0,02^\circ$

β -D-Lyxose-tetracetat (V)²⁾.

2 g β -D-Lyxose vom Smp. 120–122°^{b)} bei 0° mit 10 cm³ abs. Pyridin und 10 cm³ Acetanhydrid versetzt und unter öfterem Durchschütteln 3½ Tage bei 0° stehengelassen. Nach 36 Std. war völlige Lösung eingetreten. Mit Eis zerlegt, 2 Std. bei 0° stehengelassen, mit Chloroform-Äther (1:3) ausgeschüttelt und wie üblich gewaschen. 4,2 g Rohprodukt gaben aus Äther-Petroläther 1,2 g α -D-Lyxose-tetracetat, Smp. 97–98°; $[\alpha]_D^{12} = +23,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,065 in Chloroform) (Mischprobe ebenso).

Die Mutterlauge (3 g) wurde an 90 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Die zweite, mit Benzol eluierte Fraktion (470 mg) gab aus Äther-Petroläther noch 50 mg krist. α -D-Lyxose-tetracetat. Die Mutterlauge blieb amorph und zeigte $[\alpha]_D^{16} = -52^\circ \pm 1^\circ$ (c = 2,08 in Chloroform). Die folgenden mit Benzol und Benzol-Äther von 20–50% Äthergehalt eluierten Fraktionen 3–9 (zusammen 1,23 g) gaben ein amorphes farbloses Glas. Fraktion Nr. 4 (eluiert mit Benzol) zeigte $[\alpha]_D^{16} = -70,8^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1,80 in Chloroform). Fraktion Nr. 6 (eluiert mit Benzol-Äther (4:1)) zeigte $[\alpha]_D^{16} = -73,0^\circ \pm 1^\circ$ (c = 2,16 in Chloroform). Eine Probe wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 60–80° Badtemperatur destilliert. Das farblose Destillat liess sich nicht kristallisieren.

α (?)-Acetobrom-D-lyxose (VIII)^{e)}.

1,2 g krist. α -D-Lyxose-tetracetat (IV) in 0,5 cm³ Eisessig bei 0° mit 4 cm³ 30-proz. HBr-Eisessig-Lösung versetzt und 1½ Std. bei 18° stehengelassen. In Chloroform-Äther (1:3) gelöst, mit Eiswasser, ges. $KHCO_3$ -Lösung bei 0° und mit Eiswasser gewaschen, über Na_2SO_4 kurz getrocknet und eingedampft, gab 1 g Rohprodukt (VIII) als hellgelben Sirup, der nicht kristallisiert werden konnte und sofort zur Umsetzung mit Strophanthidin verwendet wurde.

β (?)-Acetobrom-D-lyxose³⁾.

1,65 g amorphes β -D-Lyxose-tetracetat (V) (chromatographisch gereinigt) wie oben behandelt, gaben 1,6 g Acetobromderivat als hellgelben Sirup, der nicht kristallisiert werden konnte und sofort zur Umsetzung mit Strophanthidin verwendet wurde.

¹⁾ *A. Aebi & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1277 (1951).

²⁾ Vgl. z.B. analoge Herstellung von α -D-Xylose-tetracetat nach *C. S. Hudson & J. M. Johnson*, *Am. Soc.* **37**, 2748 (1915).

³⁾ Es ist unsicher, ob dieses Produkt merklich andere Zusammensetzung besass.

β (?) - Acetochlor-D-lyxose.

2,65 g amorphe, frisch bereitete α (?) - Acetobrom-D-lyxose (VIII) in 15 cm³ abs. Äther und 5 g frisch bereitetem und über P₂O₅ getrocknetem AgCl¹⁾ genau 5 Min. unter Rückfluss gekocht. Das AgCl hatte sich nach 2 Min. gelbgrün gefärbt. Filtration (Nachwaschen mit trockenem CCl₄) und Eindampfen im Vakuum bei 30° Badtemperatur gab 2,5 g farblosen Sirup, der nicht kristallisierte und direkt zur Umsetzung mit Strophanthidin verwendet wurde.

Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX).

a) Versuch in Dioxan-Benzol. Für die Umsetzung diente die früher beschriebene Apparatur mit magnetischem Rührer²⁾. 500 mg Strophanthidin³⁾ vom Smp. 134—142° in wenig Aceton gelöst, mit 10 cm³ abs. Toluol versetzt und im Vakuum bei 50° eingedampft und gut getrocknet. Der amorphe Rückstand in 9 cm³ frisch über Na destilliertem Dioxan gelöst, mit 900 mg über P₂O₅ getrocknetem Ag₂CO₃ (käufliches Präparat) und 10 cm³ abs. Benzol versetzt. Unter kräftigem Rühren bei 105° Badtemperatur 5 cm³ Lösungsmittel abdestilliert, dann im Verlauf von 3 Std. die Lösung von 1 g frisch bereiteter α (?) - Acetobrom-D-lyxose (VIII) in 100 cm³ abs. Benzol unter gutem Rühren zugetropft und das Lösungsmittel in gleichem Tempo abdestilliert. Zuletzt noch innerhalb 1 Std. 50 cm³ abs. Benzol zugetropft und gleichzeitig abdestilliert. 16 Std. bei 18° stehengelassen. Filtration und übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 1,36 g neutrales amorphes Rohprodukt. Dieses in 160 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 1,3 g KHCO₃ in 55 cm³ Wasser versetzt und 9 Tage bei 18° stehengelassen. Im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 50 cm³ eingengt und je 3mal mit je 250 cm³ Äther, Chloroform, Chloroform-Alkohol-(9:1), Chloroform-Alkohol-(4:1) und Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge der Reihen nach 2mal mit je 30 cm³ Wassergewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Erhalten 30 mg Äther-Extrakt, 45 mg Chloroform-Extrakt, 100 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt, 225 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 75 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherextrakt war amorph und wurde nicht untersucht. Der Chloroform-Extrakt gab aus Methanol-Äther wenig körnige Kristalle, Smp. 270—285°, die nicht untersucht wurden.

Der Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt gab aus Aceton 65 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX). Der Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt lieferte analog noch 144 mg desselben Produkts. Ausbeute total 209 mg (31,5%).

Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gab aus Aceton wenig farbloses Kristallpulver, Smp. 260—280° (Zers.), das nicht weiter untersucht wurde.

Das Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) wurde aus Methanol-Wasser, dann aus Methanol-Äther umkristallisiert. Farblose rhombische Blättchen, Smp. 212—220°; $[\alpha]_D^{16} = +82,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7311$ in Methanol) bzw. $[\alpha]_D^{20} = +57,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9625$ in Pyridin).

7,404 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,60^\circ \pm 0,02^\circ$
bzw.

9,747 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,55^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ (Schweinchen) gab 5,39% Gewichtsverlust. Die Substanz war aschefrei.

3,054 mg Subst. gaben 7,02 mg CO₂ und 2,08 mg H₂O (*S. W.*)

C₂₈H₄₀O₁₀ (536,60) Ber. C 62,67 H 7,51% Gef. C 62,73 H 7,62%

¹⁾ Hergestellt nach H. H. Schlubach, P. Stadler & J. Wolf, B. **61**, 287 (1928).

²⁾ K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein, Helv. **33**, 1541 (1950).

³⁾ Gewonnen durch Hydrolyse von Cymarín aus Strophanthus kombé, das ca. 10% Cymarol enthält. Umkrist. aus Methanol-Äther.

Legal-Reaktion: positiv (rot). Tetranitromethanprobe nicht ausführbar, da der Stoff in Chloroform zu schwer löslich ist. Färbung mit konz. H_2SO_4 : karminrot (im ersten Moment), rotbraun (nach 5'), olivgrün (nach 1 Std.). Zuckernachweis: positiv. Das Glykosid ist leicht löslich in Pyridin, mässig in Methanol, schwer löslich in Aceton, Chloroform und Wasser, fast unlöslich in Äther.

b) Versuch in Dioxan-Tetrachlorkohlenstoff. 1 g Strophanthidin wie oben mit Aceton-Toluol getrocknet in 15 cm³ abs. Dioxan gelöst, mit 2 g frisch bereitetem Ag_2CO_3 ¹⁾ und 15 cm³ trockenem CCl_4 versetzt. Unter kräftigem Rühren 10 cm³ Lösungsmittel abdestilliert und innerhalb 3 Std. die Lösung von 2,5 g frisch bereiteter α (?)-Acetobrom-D-lyxose (VIII) in 100 cm³ trockenem CCl_4 zugetropft und in gleichem Tempo abdestilliert. Zum Schluss noch 50 cm³ reinen CCl_4 zugetropft und abdestilliert. Aufarbeitung wie bei a) gab 3,5 g Rohprodukt und nach Verseifung in 400 cm³ Methanol mit 3,5 g KHCO_3 in 260 cm³ Wasser 110 mg Ätherextrakt, 220 mg Chloroformextrakt, 240 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt, 590 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 170 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherauszug kristallisiert nicht und gab auch nach Acetylierung und Chromatographie des Acetylierungsproduktes keine Kristalle.

Der Chloroform-Extrakt gab aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 12 mg des Anhydro-strophanthidins (XV) in farblosen Blättchen vom Smp. 205–210° (siehe unten nach $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Versuch).

Der Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt gab aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 130 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) in Prismen vom Smp. 182–186°. Aus Aceton rhombische Plättchen, Smp. 212–220°; $[\alpha]_D^{16} = +79,7^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,532$ in Methanol). Aus diesem liess sich die tiefer schmelzende Form nicht mehr erhalten.

Der Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt gab wie oben 427 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) in Prismen vom Smp. 182–186°, dann aus Aceton Rhomben vom Smp. 212–220°; $[\alpha]_D^{15} = +81,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,6226$ in Methanol). Ausbeute insgesamt 557 mg entspr. 42%.

Die 170 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gaben aus Methanol-Äther 30 mg Strophanthidin-dilyxosid (?) (XI) in farblosen Nadeln.

Strophanthidin- α -D-lyxosid-triacetat (X).

60 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) in 1,5 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 20 Std. bei 32° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther (1:3) gab 86 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 65 mg rhombische Blättchen mit Doppel-Smp. 152–158°/232–236° (Zers.); $[\alpha]_D^{16} = +57,8^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,8374$ in Methanol) und $[\alpha]_D^{15} = +56,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,003$ in Methanol).

8,480 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,484^\circ \pm 0,02^\circ$

10,154 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,567^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 (Schweinchen) gab 6,61% Gewichtsverlust.

3,418 mg Subst. gaben 7,685 mg CO_2 und 2,133 mg H_2O (ETH.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{13}$ (662,71) Ber. C 61,62 H 7,00% Gef. C 61,36 H 6,98%

Legal-Reaktion: positiv (rot), Tetranitromethan-Probe: negativ (farblos). Farb-reaktion mit konz. H_2SO_4 : karminrot (im ersten Moment), gelbbraun (nach 5'), gelbgrün (nach 1 Std.). UV.-Absorptionsspektrum siehe theoret. Teil. Das Acetat war leicht löslich in Chloroform, Methanol und Aceton, schwer löslich in Äther und Wasser.

¹⁾ Eine 0,2-n. Silbernitratlösung wurde in einer dunklen Flasche mit einer 0,2-n. Sodalösung (ca. 6% Unterschuss an Na_2CO_3) unter Umschütteln versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag 5mal mit viel dest. Wasser, je 2mal mit Aceton und Äther gewaschen und im Dunkeln abgenutscht. Das so gewonnene Präparat wurde in einem evakuierten braunen Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Strophanthidin-dilyxosid (?) (XI).

Aus Methanol-Wasser Nadeln vom Smp. 258—262° (Zers.); $[\alpha]_D^{16} = +43,9^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,524$ in Pyridin).

5,306 mg Subst. zu $1,0127 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{16} = +0,230^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 (Schweinchen) gab 6,51% Gewichtsverlust. Aschefrei.

2,998 mg Subst. gaben 6,48 mg CO_2 und 1,91 mg H_2O (S. W.)

$\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$ (668,71) Ber. C 59,27 H 7,24% Gef. C 58,98 H 7,13%

Legal-Reaktion: positiv (rot). Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 : braun (nach 5'), grün-braun (nach 60'), schmutzig grün (nach 90'). Zuckernachweis: positiv. Der Stoff war schwer löslich in Methanol, Chloroform und Aceton, leicht löslich in Pyridin. Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte ein Maximum bei $217 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,21$, sowie Inflexion bei $275\text{--}300 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,59$ (ber. auf $\text{C}_{33}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$).

Acetat. 10 mg wurden in Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Das Acetat war farblos und kristallisierte bisher nicht.

Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit β (?) -Acetobrom-D-lyxose.

700 mg Strophanthidin wie oben mit 1,6 g frisch aus β -D-Lyxose-tetracetat (V) bereiteter Acetobrom-D-lyxose und 1,5 g frisch bereitetem Ag_2CO_3 in Dioxan-Tetrachlor-kohlenstoff umgesetzt. Das Rohprodukt (2,3 g) gab nach Verseifung in 370 cm^3 Methanol mit 3,5 g KHCO_3 in 130 cm^3 Wasser: 250 mg Ätherextrakt, 230 mg Chloroformextrakt, 150 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt, 280 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 70 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Die zwei erstgenannten Extrakte gaben keine Kristalle und wurden nicht weiter untersucht.

Der (9:1)-Extrakt gab aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 32 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) vom Smp. 182—184°. Der (4:1)-Extrakt lieferte 180 mg gleiche Kristalle, $[\alpha]_D^{20} = +77,2^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,648$ in Methanol) und der (2:1)-Extrakt noch 23 mg. Totalausbeute 235 mg (25,4%). Andere Kristalle wurden nicht erhalten.

Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit β (?) -Acetochlor-D-lyxose.

1 g getrocknetes Strophanthidin wurde wie oben mit 2 g frisch bereitetem Ag_2CO_3 und 2,5 g der frisch aus roher α - (?) -Acetobrom-D-lyxose mit AgCl hergestellter β (?) -Acetochlor-D-lyxose (siehe oben) umgesetzt. Das Rohprodukt (3,5 g) in 500 cm^3 Methanol mit 5,6 g KHCO_3 in 170 cm^3 Wasser verseift, gab 600 mg Ätherextrakt, 400 mg Chloroform-Extrakt, 240 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt, 120 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 57 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherextrakt kristallisiert nicht; das anfangs hellgelbe Produkt war nach 3 Wochen dunkelbraun gefärbt. Es wurde in Methanol mit wenig Kohle entfärbt und die filtrierte Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit 7 cm^3 abs. Pyridin und 5 cm^3 Acetanhydrid 15 Std. bei 32° acetyliert. Übliche Aufarbeitung gab 580 mg Rohprodukt, das an 18 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform von 50—80% Chloroformgehalt eluierten Anteile gaben aus Aceton-Äther 50 mg grobe dreieckige Spiesse, Smp. 220—222° (Acetat XIV siehe unten).

Der Chloroformextrakt kristallisiert nicht. Chromatographie an Al_2O_3 gab zwei Fraktionen mit wenig Kristallen vom Smp. 220—224° und 210—214°. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Der Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt gab aus Methanol-Äther, dann aus Methanol-Wasser 77 mg (5,8%) Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) vom Smp. 182—184°; $[\alpha]_D^{20} = +76,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,6136$ in Methanol).

Aus dem Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt liessen sich nur Spuren von IX (Smp. 182—184°, Mischprobe) isolieren.

Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt krist. nicht und wurde nicht untersucht.

Acetat XIV.

Aus Aceton-Äther grobe dreieckige Spiesse, Smp. 220–222°; $[\alpha]_D^{17} = +13,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,8244$ in Methanol).

3,349 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,111^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ (Schweinchen) gab 0,74% Gewichtsverlust.

3,899 mg Subst. gaben 9,172 mg CO₂ und 2,680 mg H₂O (OAB)

C₂₅H₃₄O₈ (462,52) Ber. C 64,92 H 7,41% Gef. C 64,20 H 7,69%

Die Mischprobe mit Strophanthidin-acetat (VII) vom Smp. 234–236° schmolz bei 212–218°.

Legal-Reaktion: positiv (rot), Tetranitromethan-Probe: negativ (farblos). Zuckernachweis: negativ. Farbreaktion mit konz. H₂SO₄: gelbbraun (im ersten Moment), orange (5'), rotbraun (1 Std.), olivgrün (2 Std.).

Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte ein Maximum bei 217 mμ und log ε = 4,25 (berechnet auf C₂₅H₃₄O₈); das niedrigere Maximum des Strophanthidins bei ca. 300 mμ fehlte. Der Stoff war in der Kälte in Aceton, Methanol und Chloroform ziemlich schwer löslich, leichter in der Wärme.

Nebenprodukt XIII.

40 mg von obigem Acetat XIV (es wurde das aus dem folgenden Hg(OAc)₂-Versuch erhaltene Präparat verwendet) in 6 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 40 mg KHCO₃ in 2 cm³ Wasser versetzt und 8 Tage bei 18° stengelassen. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum bei 40° fiel ein Kristallpulver aus. Es wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Smp. 145–148°. Ausschütteln der wässrigen Phase mit Chloroform gab noch 15 mg Extrakt und aus Methanol-Äther noch ca. 2 mg Kristalle, Smp. 145–148°. Ausbeute total 32 mg. Einmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab farblose Blättchen, Smp. 145–148°; $[\alpha]_D^{18} = +29,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,034$ in Methanol).

10,471 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,304^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ (Schweinchen) gab 5,01% Gewichtsverlust, aschefrei.

3,169 mg Subst. gaben 7,52 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O (S. W.)

C₂₃H₃₂O₇ (420,49) Ber. C 65,69 H 7,67% Gef. C 64,76 H 8,02%

Legal-Reaktion: positiv (rot), Tetranitromethan-Probe: negativ (farblos). Zuckernachweis: negativ. Farbreaktion mit konz. H₂SO₄: orange (5'), dunkelbraun (1 Std.), grün (2 Std.). Die Mischprobe mit Strophanthidin vom Smp. 154–156°/238–235° schmolz bei 145–155°.

Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit α(?) -Acetobrom-D-lyxose (VIII) und Mercuriacetat.

1 g Strophanthidin wie oben mit Aceton-Toluol getrocknet, in 20 cm³ abs. Dioxan gelöst und mit 600 mg Hg(OAc)₂ (28% Überschuss) versetzt, das sich rasch auflöste. Dann wurden 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff zugegeben und unter Rühren 15 cm³ abdestilliert. Im Verlauf von 3 Std. wurde die Lösung von 1 g frisch bereiteter α(?) -Acetobrom-D-lyxose (VIII) in 100 cm³ trockenem CCl₄ unter Rühren zugetropft und das Lösungsmittel in gleichem Tempo abdestilliert. Da sich dabei allmählich ein klebriger Niederschlag bildete, der das magnetische Rühren behinderte, wurde weiter von Hand geschüttelt. Zum Schluss wurden noch 30 cm³ reiner CCl₄ zugetropft und abdestilliert. Nach 16stündigem Stehen war viel Hg-Salz auskristallisiert. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum wurde in Chloroform aufgenommen und zur Entfernung von Hg-Salzen mehrmals mit KHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,96 g) wurde in 300 cm³ Methanol mit 2 g KHCO₃ in 100 cm³ Wasser 8 Tage bei 18° stengelassen. Aufarbeitung wie bei früheren Versuchen gab 560 mg Ätherextrakt,

275 mg Chloroformextrakt, 85 mg Chloroform-Alkohol-(9:1)-Extrakt, 90 mg Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und 35 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherextrakt gab aus Methanol-Äther 60 mg Anhydrostrophanthidin (?) (XV) (siehe unten). Die Mutterlauge (500 mg) wurde mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Das Rohprodukt (560 mg) wurde an 17 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform von 50–60% Chloroformgehalt eluierten Anteile gaben aus Aceton-Äther noch 40 mg Acetat XIV in derben, dreieckigen Spiessen, Smp. 220–222°; $[\alpha]_D^{17} = +11,6^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,9307 in Methanol).

9,426 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,108^\circ \pm 0,02^\circ$

Legal-Reaktion: positiv (rot), Tetranitromethan-Probe: negativ. Nach Mischprobe und Farbreaktion mit H_2SO_4 identisch mit oben beschriebenen Kristallen.

Der Chloroformextrakt kristallisierte nicht.

Acetylierung gab 300 mg rohes Acetat. Aus Aceton-Äther 5 mg farblose, dreieckige Plättchen, Smp. 222–226°. Die Mischprobe mit obigem Acetat XIV schmolz bei 215 bis 217°, auch die Farbreaktion war etwas verschieden: karminrot (im ersten Moment), orange (5'), rot (15'), robraun (1 Std.), olivgrün (2 Std.). Der Stoff wurde nicht weiter untersucht.

Der (9:1)-Extrakt gab aus Methanol-Äther 30 mg Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX) vom Smp. 182–185°.

Der (4:1)-Extrakt gab analog 37 mg α -Glykosid (IX), Smp. 184–186°; $[\alpha]_D^{20} = +75,5^\circ \pm 4^\circ$ (c = 0,530 in Methanol). Totalausbeute an IX 67 mg (5%).

Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt kristallisierte nicht und wurde nicht weiter untersucht.

Dianhydro-strophanthidin (?) (XV) aus obigem $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Versuch.

Aus Methanol-Äther 60 mg farblose Blättchen, Smp. 205–210°; $[\alpha]_D^{20} = +79,2^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,036 in Methanol).

10,49 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,82^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 (Schweinchen).

3,470 mg Subst. gaben 9,327 mg CO_2 und 2,699 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (368,45) Ber. C 74,97 H 7,66% Gef. C 73,35 H 8,70%

Legal-Reaktion: positiv (rot). Tetranitromethan-Probe: trotz der Schwerlöslichkeit in Chloroform deutlich positiv (gelb). Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 : gelb (im ersten Moment), orange (5'), rotbraun (1 Std.), braun-olivgrün (2 Std.). Zuckernachweis: negativ. Der Stoff war gut löslich in Methanol, schwer in Chloroform und Äther. Das von W. A. Jacobs & A. M. Collins¹⁾ beschriebene Dianhydro-strophanthidin zeigt Smp. 233–236° und $[\alpha]_D^{14} = -222^\circ$ in Chloroform.

Acetat (XVI): 30 mg obiger Kristalle in 1,5 cm³ abs. Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 14 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 35 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 25 mg farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 115–118°/155–158°; $[\alpha]_D^{20} = +71,6^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,7964 in Methanol).

8,065 mg Subst. zu 1,0127 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,57^\circ \pm 0,02^\circ$

Legal-Reaktion: positiv (rot), Tetranitromethan-Probe: stark positiv (gelb). Färbung mit konz. H_2SO_4 : gelb (5'), gelborange (2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte ein Maximum bei 216 m μ und $\log \epsilon = 4,27$ (ber. auf $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_5$), ein zweites Maximum bei ca. 300 m μ fehlte. Der Stoff war leicht löslich in Chloroform, Methanol und Aceton, schwer in Äther.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikrolabor der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) (ETH), Mikrolabor der Organchem. Anstalt Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), bei Frau Dr. M. Sobotka und Herrn Dr. E. Wiesnerberger, Graz (S. W.).

¹⁾ W. A. Jacobs & A. M. Collins, J. Biol. Chem. **59**, 713 (1924).

Zusammenfassung.

Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit amorpher Acetobrom-D-lyxose und Ag_2CO_3 nach der von *Meystre & Miescher* angegebenen Variante der *Königs-Knorr*-Methode und anschliessende Verseifung lieferte krist. Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX), das durch ein krist. Triacetat (X) charakterisiert wurde.

Verschiedene Versuche, durch Variation des Verfahrens zum Strophanthidin- β -D-lyxosid (I) zu gelangen, führten nicht zum Ziel; es wurde stets nur IX in wechselnden Ausbeuten und kleine Mengen von Nebenprodukten erhalten. Trotzdem besteht die Möglichkeit, dass I entstanden ist, aber nicht kristallisiert isoliert werden konnte.

Die Frage, ob Desglucocheirototoxin die Formel I besitzt, bleibt unentschieden.

Pharmazeutische und Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel.

13. Die Konstitution des Alkaloids Artabotrin (Iso-corydin)

von E. Schlittler und H. U. Huber.

(28. XI. 51.)

Für das Alkaloid Artabotrin ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$) aus *Artabotrys suaveolens* Bl. (N. O. Anonaceae) ist von *Barger & Sargent*¹⁾ die für Aporphinalkaloide ungewöhnliche Struktur I aufgestellt worden. Die beiden Autoren beobachteten, dass ein Sauerstoffatom als acetylierbare Hydroxylgruppe vorliegt, und da diese nur durch nascierendes Diazomethan methylierbar war, sprachen sie dieser Hydroxylgruppe nicht-phenolischen Charakter zu. In der Literatur sind aber bei den Aporphinalkaloiden Fälle bekannt, wo phenolische Hydroxylgruppen nur unter erschwerten Bedingungen mit Diazomethan methyliert werden können²⁾. Die anormale Konstitution I schien ferner durch die Tatsache gestützt, dass Artabotrinmethin bei der Salpetersäureoxydation keine Mellophansäure zu liefern schien, wie dies bei den Aporphinalkaloiden sonst der Fall ist³⁾. Weiterhin haben *Barger & Sargent* bei der Permanganatoxydation eine Lactonmonocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ mit zwei Methoxylgruppen isoliert, für die sie die Konstitution II vorschlagen.

¹⁾ *G. Barger & L. J. Sargent*, Soc. 1939, 991.

²⁾ *G. Barger & A. Girardet*, Helv. 14, 493 (1931); vgl. *J. Gadamer*, Arch. Pharm. 249, 643 (1911).

³⁾ *K. Warnat*, B. 58, 2768 (1925).