

Scillicyanosid wird von Säuren in Anhydro-scillicyanosidin,  $C_{26}H_{30}O_4$ , und Glucose gespalten. Dieses Aglykon enthält als einzige unter den bisher aus der weissen Meerzwiebel isolierten herzaktiven Substanzen eine Acetylgruppe.

Scillicoelosid wird von verdünnten Säuren ebenfalls schon bei 0° in das primäre Aglykon, das Scillicoelosidin,  $C_{24}H_{30-32}O_6$ , und Glucose zerlegt.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium *Sandoz*, Basel.

### 308. Über Bakankosin

von K. Balenović, H. U. Däniker, R. Goutarel, M. M. Janot und V. Prelog.

(13. X. 52.)

Im Jahre 1907 haben *E. Bourquelot & H. Hérissé*<sup>1)</sup> ein Glykosid-Alkaloid aus den Samen einer *Strychnos*-Art aus Madagascar beschrieben, dem sie auf Grund der Annahme, dass es sich um *Strychnos Bakanko* handle, den Namen Bakankosin gaben. Bald nachher hat man die Pflanze, aus der Bakankosin isoliert worden war, als *Strychnos Vacacoua Baillon* identifiziert<sup>2)</sup>.

Die französischen Forscher fanden, dass das Bakankosin die Bruttoformel  $C_{16}H_{23}O_8N + H_2O$  besitzt, und dass es bei der sauren Hydrolyse Glucose liefert. Die Glucose wurde auch bei der enzymatischen Hydrolyse mit Emulsin abgespalten. Es wurde daraus geschlossen, dass Bakankosin das  $\beta$ -Glucosid eines Aglykons  $C_{10}H_{13}O_3N$  darstellt. Dieses letztere wurde jedoch aus dem Produkt der Hydrolyse nicht isoliert, und es konnte nichts Näheres über seine Natur ermittelt werden. Da wir vermuteten, dass es sich beim Bakankosin um einen Naturstoff von ungewöhnlicher Konstitution handle, haben wir nach mehreren Jahrzehnten, während deren sich niemand damit befasste, seine Untersuchung wieder aufgenommen.

Zuerst konnten wir die Angaben von *Bourquelot & Hérissé* betreffend die Zusammensetzung und Eigenschaften sowie das Verhalten bei der sauren und enzymatischen Hydrolyse bestätigen. Es liess sich weiter feststellen, dass Bakankosin weder nach *Zeisel* bestimmbare Alkoxy- oder N-Methyl-Gruppen noch nach *Kuhn-Roth* bestimmbare C-Methyl-Gruppen enthält. Die elektrometrische Titration zeigte die Abwesenheit von sauren und basischen Gruppen

<sup>1)</sup> C. r. **144**, 575 (1907); J. Pharm. Chim. [6] **25**, 417 (1907); Arch. Pharmacie **247**, 56 (1907).

<sup>2)</sup> *E. Bourquelot & H. Hérissé*, C. r. **147**, 750 (1908); J. Pharm. Chim. [6] **28**, 433 (1908).

und bei der polarographischen Reduktion wurde keine Stufe beobachtet. Schliesslich gab Bakankosin auch keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Feinsprit nimmt Bakankosin rasch 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung eines schön kristallisierenden Dihydro-bakankosins  $C_{16}H_{25}O_8N + H_2O$ , das ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Bakankosin selbst. Im Gegensatz zu Bakankosin lässt sich aber in seinem Dihydro-Derivat nach *Kuhn-Roth* eine C-Methyl-Gruppe nachweisen. Es ist erwähnenswert, dass sich das Dihydro-bakankosin auch unter Druck und bei erhöhter Temperatur unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen nicht weiter hydrieren liess.

Das Bakankosin und das Dihydro-bakankosin geben mit Acetanhydrid-Pyridin schön kristallisierende Tetraacetyl-Derivate von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{31}O_{12}N$  bzw.  $C_{24}H_{33}O_{12}N$ .

Das Tetraacetyl-bakankosin liefert mit Osmium(VIII)-oxyd ein Addukt, aus dem nach Reduktion mit Natriumsulfit und nachfolgender Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin ein Hexaacetyldioxy-dihydro-bakankosin  $C_{28}H_{37}O_{16}N$  gewonnen werden konnte.

Aus dem Verhalten des Bakankosins bei der Hydrierung und bei der Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd und aus den Eigenschaften der dabei entstehenden Reaktionsprodukte lässt sich schliessen, dass es eine  $H_2C = C <$ -Gruppe enthält.

Die Hydrolyse des Bakankosins und des Dihydro-bakankosins mit verd. Schwefelsäure liefert D-Glucose, die sowohl papierchromatographisch als auch in Form ihres kristallinen Pentaacetyl-Derivates identifiziert wurde. Das Aglykon liess sich jedoch in beiden Fällen nicht fassen, da es sich in ein offenbar polymeres Harz umwandelte. Da auch Hydrolyse-Versuche mit konz. Halogenwasserstoffsäuren nicht zum Ziele führten und unter milden Bedingungen nach *C. Mannich & G. Sievert*<sup>1)</sup> das Ausgangsmaterial zurückgewonnen wurde, gingen wir zur enzymatischen Hydrolyse mit Emulsin über.

Das Dihydro-bakankosin spaltete in Anwesenheit von Emulsin bei 40° im Laufe von 10 Tagen 70–80% d. Th. an D-Glucose ab, wie man durch papierchromatographische Kontrolle der Hydrolyse leicht feststellen konnte. Die Isolierung und Reinigung des Aglykons bot zwar einige experimentelle Schwierigkeiten, es liessen sich trotzdem schliesslich 60% d. Th. einer kristallinen Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung  $C_{10}H_{15}O_3N$  erhalten, die wir Dihydro-bakankogenin nennen wollen.

Das Dihydro-bakankogenin ist ebenso wie die beiden Glucoside -- das Bakankosin und das Dihydro-bakankosin -- eine neutrale Ver-

<sup>1)</sup> B. 75, 753 (1942).

bindung, die keine Salze mit Mineralsäuren und mit Pikrinsäure bildet. Es reagiert weder mit Carbonyl-Reagenzien noch gibt es eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid. Ebenso wie im Dihydro-bakankosin lässt sich darin eine C-Methyl-Gruppe nachweisen. Mit Acetanhydrid-Pyridin entsteht ein Monoacetyl-Derivat  $C_{12}H_{17}O_4N$ .

Viel weniger glatt als mit Dihydro-bakankosin verlief die enzymatische Hydrolyse des Bakankosins selbst. Obwohl die Abspaltung des Zuckers in beiden Fällen mit ähnlicher Geschwindigkeit erfolgte, zeigte die Aufarbeitung des Nichtzuckeranteils, dass neben der Hydrolyse auch andere Reaktionen stattgefunden haben. Es wurde ein Gemisch erhalten, aus dem durch fraktionierte Kristallisation in schlechter Ausbeute zwei kristalline Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}O_3N$  bzw.  $C_{10}H_{15}O_4N$  abgetrennt werden konnten.

Die erste von ihnen,  $C_{10}H_{13}O_3N$ , besass zwar die erwartete Bruttoformel. Es liess sich jedoch leicht zeigen, dass es sich nicht um das unveränderte Aglykon des Bakankosins handeln kann. Die Verbindung wurde von uns deshalb Isobakankogenin benannt. Das Isobakankogenin enthält eine nach *Kuhn-Roth* nachweisbare C-Methyl-Gruppe und unterscheidet sich dadurch vom Bakankosin. Es enthält weiter eine reaktive Carbonyl-Gruppe, die durch Entstehung eines kristallinen 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen werden konnte. Da keine Reaktionen mit dem *Schiff*'schen und *Legal*'schen Reagens beobachtet wurden, scheint es sich weder um einen Aldehyd noch um ein Keton mit der Gruppierung  $CH_3CO-$  zu handeln. Zum Unterschied von Dihydro-bakankogenin reduziert das Isobakankogenin die *Fehling*'sche Lösung, was auf ein  $\alpha$ -Oxyketon-Derivat hinweist. Bei der katalytischen Hydrierung mit dem Platin-oxyd-Katalysator in Feinsprit wird rasch 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Bildung eines schön kristallisierenden Dihydro-Derivates  $C_{10}H_{15}O_3N$ , welches stark verschieden von dem isomeren Dihydro-bakankogenin ist. Im Dihydro-isobakankogenin lässt sich die Anwesenheit eines mit Acetanhydrid-Pyridin leicht acetylierbaren Hydroxyls durch Bildung eines kristallinen Acetyl-Derivates  $C_{12}H_{17}O_4N$  nachweisen. Bei der Hydrierung wurde also offenbar die reaktive Carbonyl-Gruppe reduziert.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der normalen und der Iso-Reihe der Verbindungen aus Bakankosin besteht darin, dass die ersteren ebenso wie das Bakankosin selbst mehr oder weniger stark linksdrehend sind. Die bisher hergestellten Derivate der Iso-Reihe sind dagegen alle stark rechtsdrehend. Es fällt auch auf, dass sich das Isobakankogenin und seine Derivate viel leichter als andere Abkömmlinge des Bakankosins im Hochvakuum unzer setzt sublimieren lassen.

Für die Konstitutionsaufklärung des Isobakankogenins ist weiter das Verhalten seines optischen Drehungsvermögens in alkalischer Lösung von Interesse. Während das Dihydro-bakankogenin und das Dihydro-isobakankogenin weder in saurer noch in alkalischer Lösung eine Mutarotation zeigen, bleibt das Drehungsvermögen des Isobakankogenins nur in saurer Lösung konstant. In wässriger 0,1-n. Natronlauge fällt dagegen die anfangs stark positive Drehung nach kurzer Zeit auf 0°. Es scheint, dass neben der Carbonyl-Gruppe im Isobakankogenin asymmetrische Kohlenstoffatome liegen. Eine mit der Messung der Mutarotation gleichzeitig durchgeführte Untersuchung der UV.-Absorption (s. S. 2523) zeigte, dass es sich nicht um eine einfache Racemisierung handelt, wie man vermuten könnte, sondern dass durch die Lauge eine tiefere chemische Änderung verursacht wird.

Die zweite bei der enzymatischen Hydrolyse des Bakankosins erhaltene Verbindung  $C_{10}H_{15}O_4N$  konnte nicht ganz rein erhalten werden. Da sie sich in ihrer Zusammensetzung von dem erwarteten Aglykon um 1 Mol Wasser unterscheidet und ein nach *Kuhn-Roth* nachweisbares C-Methyl enthält, haben wir sie Oxy-dihydro-bakankogenin benannt. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung wurde durch Mangel an Material verunmöglicht.

#### UV.-Absorptionsspektren.

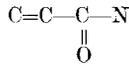
Bakankosin und alle seine Derivate zeigen in alkoholischer Lösung eine starke Absorptionsbande bei 234 bis 242  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  4,0 bis 4,3). Eine Zusammenstellung der gemessenen Werte findet man in Tab. 1. In Fig. 1 ist das Spektrum des Bakankosins dargestellt.

Tabelle 1.

Verbindung	Alkohol		0,1-n. NaOH	
	$m\mu$	$\log \epsilon$	$m\mu$	$\log \epsilon$
Bakankosin . . . . .	236	4,2	236	4,2
Dihydro-bakankosin . . . . .	236	4,3	—	—
Tetraacetyl-bakankosin . . . . .	236	4,2	—	—
Tetraacetyl-dihydro-bakankosin . . . . .	236	4,15	—	—
Hexaacetyl-dioxy-dihydro-bakankosin . . . . .	232	4,12	—	—
Dihydro-bakankogenin . . . . .	238	4,1	276	4,2
Acetyl-dihydro-bakankogenin . . . . .	234	4,2	—	—
Isobakankogenin . . . . .	240	4,1	280	4,25
Dihydro-isobakankogenin . . . . .	242	4,0	243	4,1
Acetyl-dihydro-isobakankogenin . . . . .	240	4,1	—	—

Wir folgern daraus, dass in Bakankosin und seinen Derivaten ein chromophores System vorliegt, das sowohl gegenüber Hydrierung als auch gegenüber Carbonyl-Reagenzien reaktionsträge ist.

Wenn man noch die neutrale Reaktion der erwähnten Verbindungen berücksichtigt, so kommt man zum Schluss, dass darin sehr wahrscheinlich die Gruppierung



vorkommt.

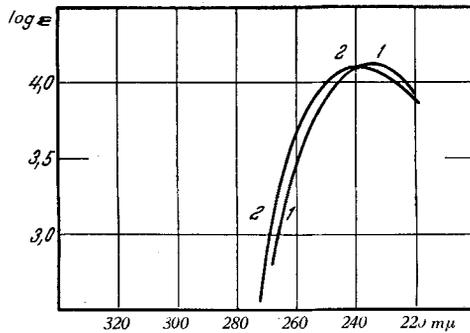


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol: Kurve 1, Bakankosin; Kurve 2, Isobakankogenin.

Während sich das Absorptionsspektrum des Bakankosins selbst weder in 0,1-n. alkoholischer Salzsäure noch in 0,1-n. wässriger Natronlauge ändert, zeigt die Absorptionsbande des Dihydro-bakankogenins in alkalischer Lösung eine beträchtliche Verschiebung nach längeren Wellenlängen (vgl. Fig. 2, Kurve 1: Bakankosin, Kurve 2: Dihydrobakankogenin). Das Absorptionsmaximum des Dihydro-bakankogenins liegt kurze Zeit nach der Auflösung in 0,1-n. wässriger Natronlauge bei 278 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  4,2), was auf die Verlängerung des konjugierten Systems um eine Doppelbindung hindeutet.

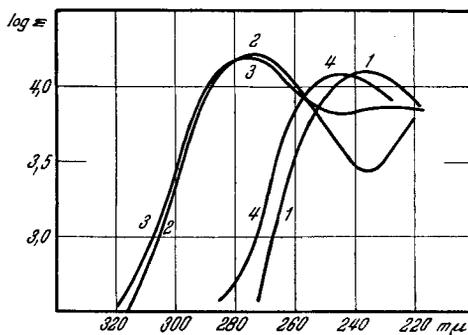


Fig. 2.

UV.-Absorptionsspektren in 0,1-n. Natronlauge: Kurve 1, Bakankosin; Kurve 2, Dihydrobakankogenin; Kurve 3, Isobakankogenin; Kurve 4, Dihydroisobakankogenin.

Eine ähnliche Verschiebung des Absorptionsmaximums in alkalischer Lösung wie das Dihydro-bakankogenin erleidet auch das



Suspension eine solche Doppelbande aufweist (Kurve 6) konnte gezeigt werden, dass die Aufspaltung in Methylenchlorid-Lösung (Fig. 4, Kurve 7) verschwindet.

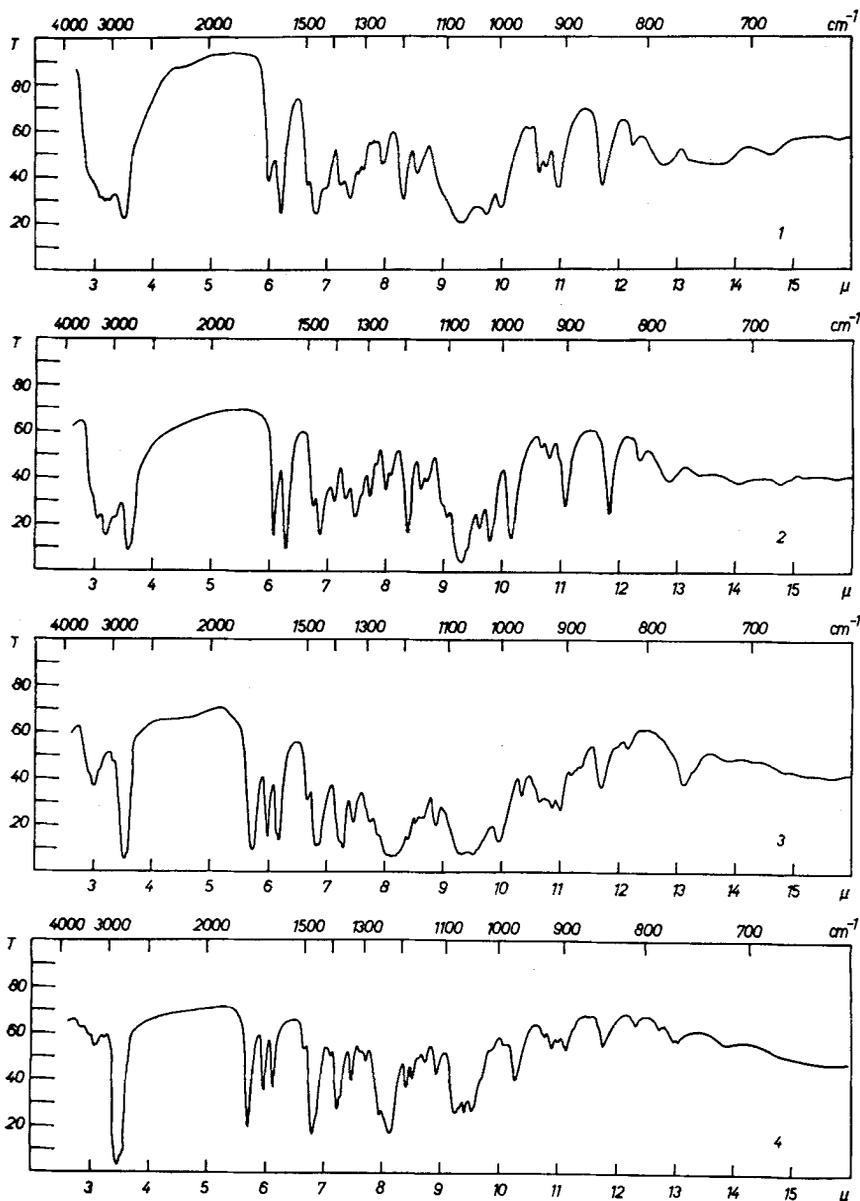


Fig. 3.

Es sei noch erwähnt, dass in den IR.-Absorptionsspektren des Bakankosins und seiner Derivate die sonst bei sekundären Amiden

beobachtete sog. „B-Bande“ in der Nähe von  $1540\text{ cm}^{-1}$  fehlt, was im Einklang mit den Erfahrungen anderer Autoren<sup>1)</sup> mit Lactamen, die einen sekundären Stickstoff enthalten, übereinstimmt. Neben der

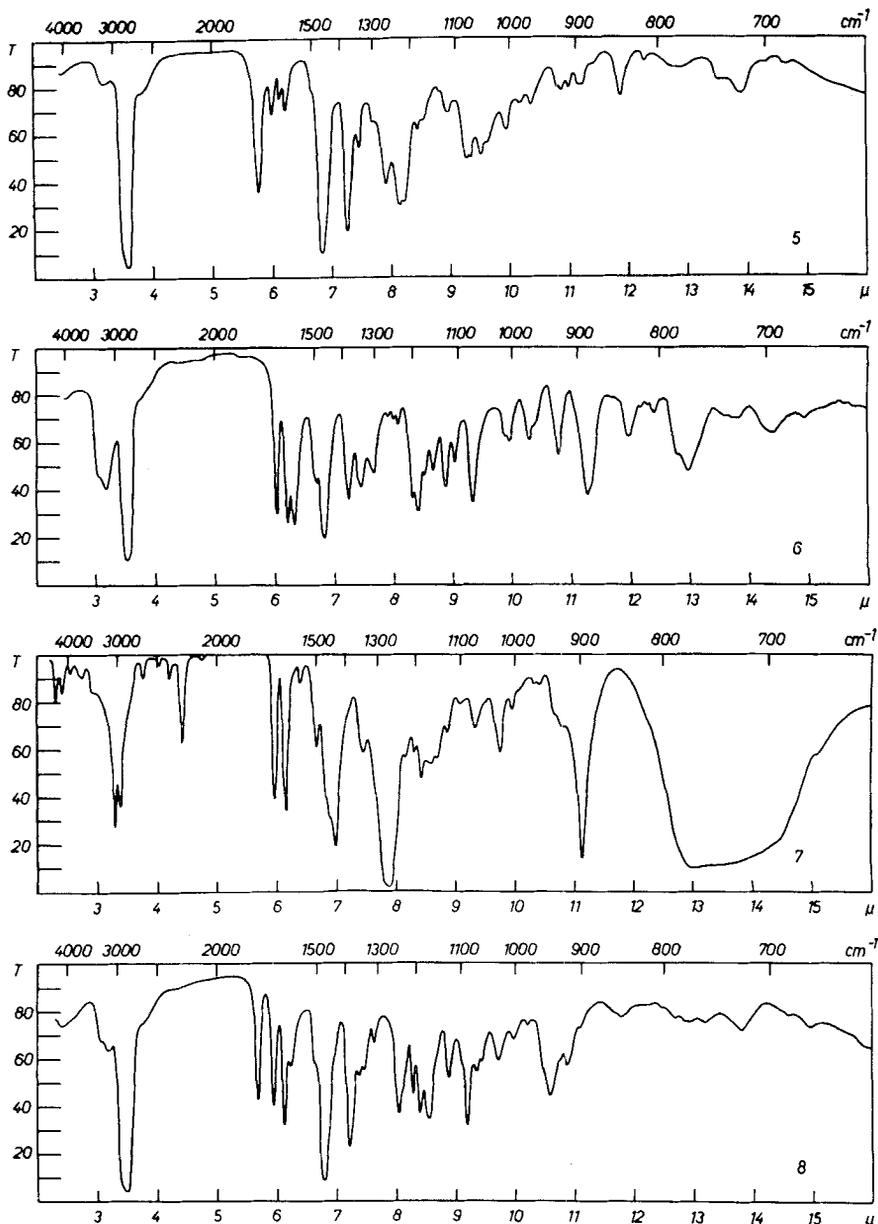


Fig. 4.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. B. H. Lenormant, Ann. chim. [12] 5, 459 (1950), C. r. 228, 1861 (1949).

besprochenen Doppelbande kommt im  $6\mu$ -Gebiet der untersuchten Acetyl-Derivate (Fig. 3, 4 und 5, Kurven 3, 4, 5, 8 und 12) die für Essigsäure-ester charakteristische  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei etwa  $1750\text{-}^{-1}$  vor.

Besonderes Interesse verdient weiter die im Spektrum von Iso-bakankogenin vorkommende zweite  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande, die dem zweiten

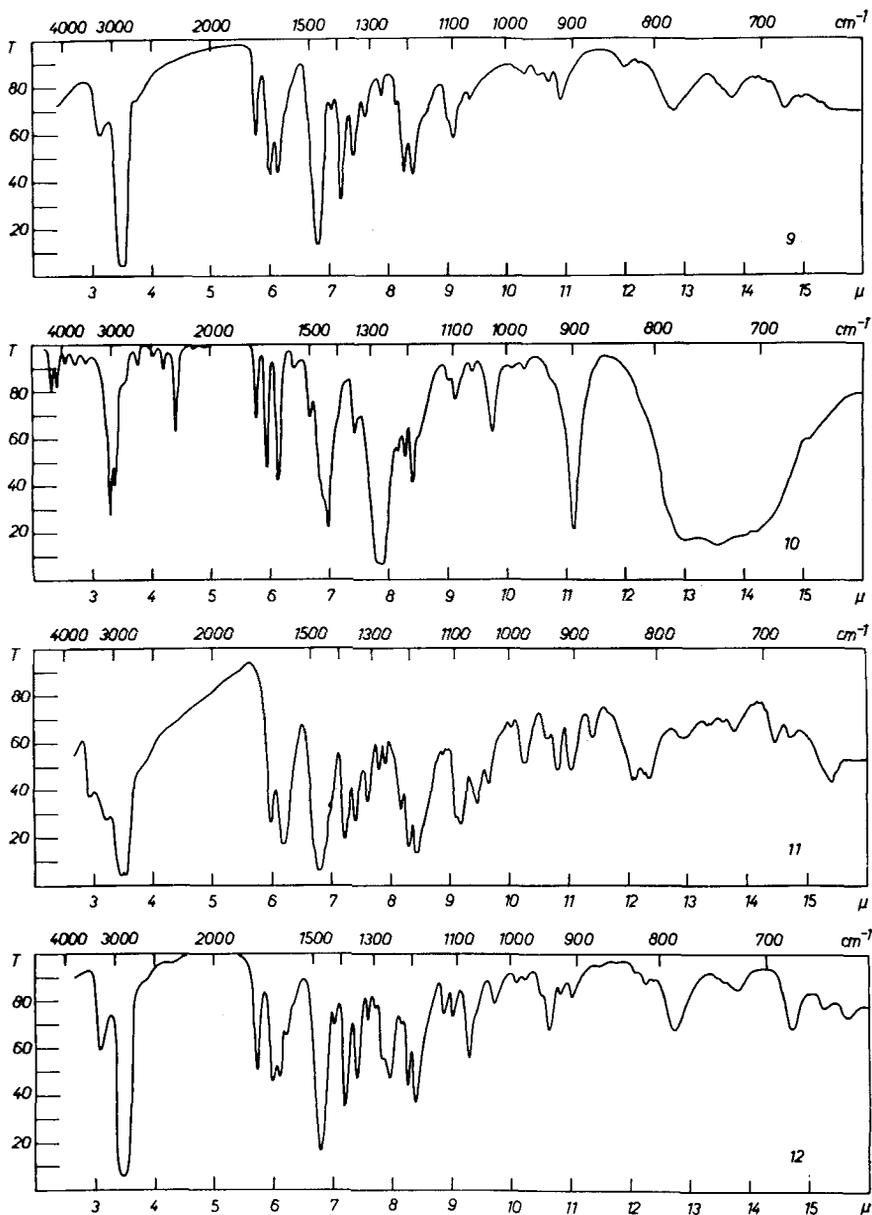


Fig. 5.

reaktiven Carbonyl entspricht. Die Lage dieser Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  weist auf ein Carbonyl in einem Fünfring hin<sup>1)</sup>.

Im  $3\mu$ -Gebiet weisen alle untersuchten Verbindungen Absorptionsbanden auf. In diesem Gebiet kommen bekanntlich neben den  $\nu(\text{CH})$ -Banden die  $\nu(\text{OH})$  und  $\nu(\text{NH})$ -Banden sowie Obertöne der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden vor<sup>2)</sup>. Für die Konstitutionsaufklärung war es wichtig, dass auch die Acetyl-Derivate (Fig. 3, 4 und 5, Kurven 3, 4, 5, 8 und 12), also Verbindungen, welche vermutlich keine Hydroxyle enthalten, in diesem Gebiet neben der  $\nu(\text{CH})$ -Bande weitere Banden zeigen.

Tabelle 2.

Kurve	Verbindung	Zu- stand	$\nu(\text{OH}); \nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1	Bakankosin . . . . .	Nujol	3100 bis 3300	1658	1605
2	Dihydro-bakankosin . .	Nujol	3000, 3145, 3290	1648	1592
3	Tetraacetyl-bakankosin	Nujol	3330	1740	1620
4	Tetraacetyl-dihydro- bakankosin . . . . .	Nujol	3300	1755	1635
5	Hexaacetyl-dioxy-di- hydro-bakankosin . .	Nujol	3100 bis 3300	1737	1635 1613
6	Dihydro-bakankogenin .	Nujol	3170, 3295	1658	1612 1578
7	Dihydro-bakankogenin .	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3440	1678	1622
8	Acetyl-dihydro- bakankogenin . . . .	Nujol	3140, 3280	1771	1678
9	Isobakankogenin . . . .	Nujol	3200	1735	1660
10	Isobakankogenin . . . .	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3460	1737	1678
11	Dihydro-isobakan- kogenin . . . . .	Nujol	3130, 3400	1670	1618
12	Acetyl-dihydro- isobakankogenin . .	Nujol	3185	1738	1667
					1637 1597

Um in einem Fall zu entscheiden, ob es sich dabei um eine  $\nu(\text{NH})$ -Bande (bzw. eine  $\nu(\text{OH})$ -Bande eines nichtacylierbaren Hydroxyls) oder um die Obertöne der  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande handelt, haben wir das Acetyl-dihydro-bakankogenin durch Behandlung mit schwerem Wasser deuteriert<sup>3)</sup>. Im IR.-Absorptionsspektrum des deuterierten Präparates traten zwei neue Banden mit den Wellenzahlen  $2257$  und  $2381\text{ cm}^{-1}$  auf, die den Banden bei  $3145$  und  $3279\text{ cm}^{-1}$  der nicht deuterierten Verbindung entsprechen. Der Verschiebungsfaktor  $1,38$  bzw.  $1,39$  steht in guter Übereinstimmung mit der für den Übergang  $\nu(\text{NH}) \rightarrow \nu(\text{ND})$  berechneten Zahl  $1,38$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. <sup>2)</sup> Seite 2524.

<sup>2)</sup> Vgl. auch *L. Marion, D. A. Ramsay & R. N. Jones, Am. Soc. 73, 305 (1959)*.

<sup>3)</sup> Vgl. Anm. <sup>1)</sup> Seite 2526.

Die Aufspaltung der  $\nu(\text{NH})$  bzw.  $\nu(\text{ND})$  Bande bei Acetyl-dihydro-bakankogenin und bei Dihydro-bakankogenin ist wahrscheinlich wieder auf intermolekulare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) zurückzuführen, da sie in Methylenchlorid-Lösung (vgl. Fig. 5, Kurve 10) nicht mehr vorhanden ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die IR.-Absorptionsspektren des Bakankogenins und seiner Derivate im Gebiet von  $3 \mu$  und  $6 \mu$  auf das Vorliegen der Teilstruktur II hinweisen. Der spektroskopische Nachweis dieser Teilstruktur sowohl im IR. als auch im UV. ist deshalb wichtig, weil weder die darin vorkommende Doppelbindung, noch das Carbonyl chemisch direkt nachgewiesen werden konnte.

Im Gebiet von  $7 \mu$  bis  $15 \mu$  konnten im IR.-Absorptionsspektrum wenige Anhaltspunkte für Banden-Zuordnungen gefunden werden. Bei den in Methylenchlorid-Lösung aufgenommenen Spektren von Dihydro-bakankogenin und Isobakankogenin sieht man bei  $1340$  bis  $1350 \text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{CH}_3)$ -Banden (Fig. 4, Kurve 7, Fig. 5, Kurve 10). Die Spektren der Acetyl-Derivate zeigen erwartungsgemäss starke Banden bei  $1200$  bis  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3, Kurven 3, 4; Fig. 4, Kurven 5, 8; Fig. 5, Kurve 12). Die Spektren aller untersuchten Verbindungen weisen schliesslich Banden bei etwa  $1100 \text{ cm}^{-1}$  auf, die evtl. auf das Vorliegen von C–O–C-Gruppen zurückgeführt werden könnten.

Weitere wichtige Anhaltspunkte über das Gerüst des Bakankosins konnten durch Destillation mit Zinkstaub erhalten werden. Es wurden dabei folgende Produkte identifiziert: a) Crotonaldehyd, in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons, b) Pyridin, als Pikrat und c) eine Base  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ , deren Pikrat bei  $136$ – $140^\circ$  schmolz. Durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums des Pikrats und des UV.-Absorptionsspektrums der freien Base konnte gezeigt werden, dass es sich um ein nicht ganz reines  $\beta$ -Pikolin handelt<sup>1)</sup>.

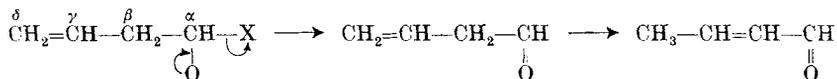
Von den drei erwähnten Produkten konnte das Pyridin auch bei einem vorläufigen Versuch gefasst werden, bei dem das Dihydro-bakankosin der Zinkstaub-Destillation unterworfen wurde.

Als man Dihydro-bakankogenin mit Zinkstaub destillierte, bildete sich statt des Crotonaldehydes der *n*-Butyraldehyd, welcher ebenfalls als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefasst wurde. Derselbe Aldehyd bildete sich in relativ guter Ausbeute auch durch blosses Erhitzen von Dihydro-bakankogenin auf  $200^\circ$ .

Wir glauben aus diesen Tatsachen mit Vorbehalt, da es sich um Reaktionen bei höheren Temperaturen handelt, folgende Schlussfolgerungen ziehen zu dürfen: a) im Bakankosin ist eine normale viergliedrige Kohlenstoffkette vorhanden, welche an einem Ende die isolierte hydrierbare Doppelbindung trägt (Teilstruktur III). Am

<sup>1)</sup> Vgl. H. U. Däniker, Helv. **35**, 1955 (1952).

Kohlenstoffatom  $\alpha$  dieser Kohlenstoffkette, mit dem sie mit dem andern Teil der Molekel zusammenhängt, sitzt ein einfach gebundenes Sauerstoffatom. Die pyrolytische Abspaltung des Crotonaldehyds ginge dann nach folgendem Schema vor sich:



Auf ganz analoge Weise würde sich aus Dihydro-bakankogenin der n-Butyraldehyd bilden.

Es ist augenfällig, dass für den glatten Verlauf einer solchen Spaltung die Gruppierung X eine entscheidende Bedeutung haben wird, was bei der Aufstellung der Konstitutionsformel zu berücksichtigen ist.

b) Die Entstehung von Pyridin-Basen bei der Destillation von Bakankosin und Dihydro-bakankosin mit Zinkstaub stützt die aus den UV.- und IR.-Absorptionsspektren gezogene Schlussfolgerung, dass in diesen Verbindungen die Teilstruktur II vorkommt. Der Nachweis von  $\beta$ -Pikolin unter den Pyridin-Basen weist weiter darauf hin, dass eine Seitenkette in  $\beta$ -Stellung dieser Teilstruktur sitzt.

Die bei der Destillation mit Zinkstaub und bei der Pyrolyse aus Bakankosin und seinen Derivaten erhaltenen Spaltstücke suggerieren für das Bakankosin die Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüste IVa und IVb, die auch vom Standpunkt der Biogenese als wahrscheinlich anzunehmen sind. Das erste von ihnen kommt z. B. in Anabasin, Anatabin und Ammodendrin, das zweite in Lupinin vor<sup>1)</sup>.

Aus der Bruttoformel des Bakankosins,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$ , lässt sich schliessen, dass es 6 Ringe oder Doppelbindungen enthält, wovon fünf durch bisher beschriebene Versuche erfasst wurden. Da für eine weitere Doppelbindung gar keine Hinweise vorliegen, enthält das Bakankosin einen weiteren Ring, vermutlich einen Oxyd-Ring. Von den 8 Sauerstoffatomen des Bakankosins wurden 7 in den bisher erfassten Teilen der Molekel gefunden. Der letzte Sauerstoff kann weder in Form eines Carbonyls, noch als ein Hydroxyl vorliegen, es ist somit wahrscheinlich, dass es sich um einen Äther-Sauerstoff handelt, der in dem bisher nicht aufgeklärten sechsten Ring des Bakankosins lokalisiert ist.

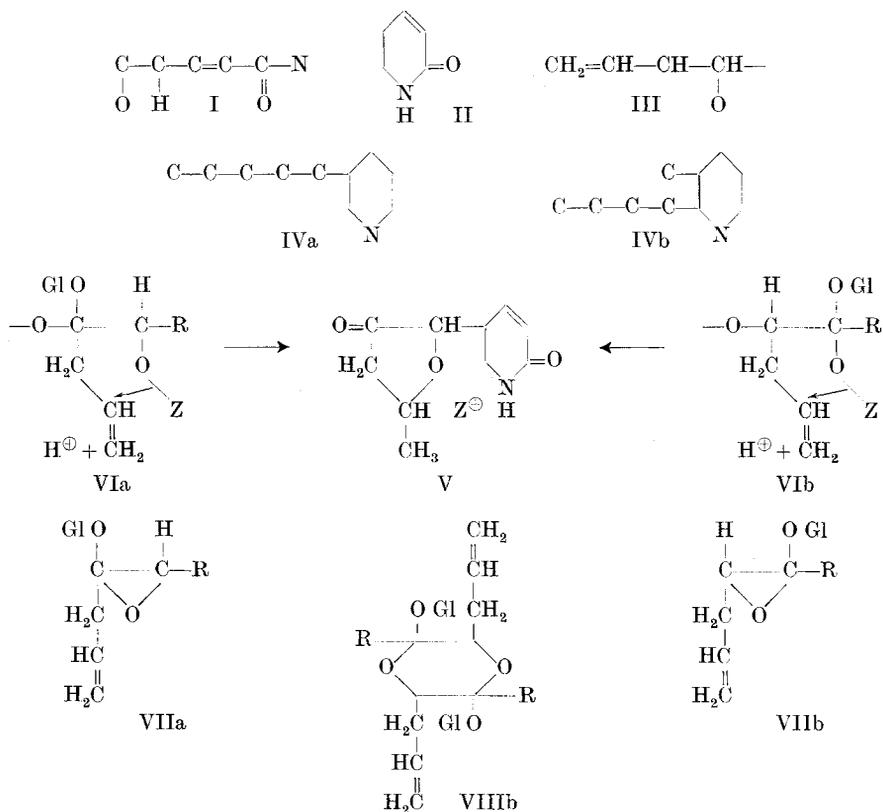
Obwohl das vorliegende Tatsachenmaterial nicht erlaubt, eine Konstitutionsformel eindeutig abzuleiten, möchten wir noch über einige Überlegungen berichten, welche es u. a. gestatten, wenigstens arbeitshypothetisch in die Konstitution des Bakankosins noch weiter einzudringen.

Die Konstitutionsformel des Bakankosins muss unter anderem auch die Entstehung und die Eigenschaften des Isobakankogenins

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. *T. A. Henry*, *The Plant Alkaloids*, 4th Ed., London 1948.

plausibel erklären. Es sei daran erinnert, dass bei der Entstehung dieser letzteren Verbindung unter Einwirkung von Emulsin die reaktive Doppelbindung am Ende der Seitenkette im Bakankosin unter Bildung eines C-Methyls verschwindet. An Stelle des Hydroxyls, das man in einem Aglykon erwarten würde, liegt im Isobakankogenin ein neues, reaktives Carbonyl vor, dessen  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande, die bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  liegt, darauf hinweist, dass es sich um ein Carbonyl in einem Fünfring handelt.

Auf Grund dieser Tatsachen und unter Berücksichtigung der Teilstrukturen I, II, III und IVa lässt sich für das Isobakankogenin die Konstitution V ableiten. Die Vorgänge bei seiner Bildung aus Bakankosin sind wahrscheinlich auf Reaktionen von Typus VIa  $\rightarrow$  V bzw. VIb  $\rightarrow$  V zurückzuführen.



Wenn man nun versucht, auf Grund einer solchen Interpretation zur Konstitution des Bakankosins selbst zu gelangen, so kann man zuerst annehmen, dass es sich bei den beiden Sauerstoffatomen in den Formeln VIa und VIb um das gleiche Sauerstoffatom handelt, wodurch man zu Teilformeln VIIa und VIIb mit einer Oxy-äthylen-

oxyd-Gruppierung kommt. Die seltenen bekannten Verbindungen, in welchen eine solche Gruppierung mit Sicherheit nachgewiesen wurde, verhalten sich jedoch verschieden von Bakankosin<sup>1)</sup>.

Es scheint uns deshalb möglich, dass das Bakankosin die doppelte Bruttoformel besitzt und ihm die Konstitutionsformel eines Acyloin-Dimeren<sup>2)</sup> z. B. VIII b zukommt, welche das im Laufe dieser Untersuchung gesammelte Tatsachenmaterial gut zu interpretieren erlaubt. Sobald es uns gelingt, zu neuem Ausgangsmaterial zu gelangen, werden wir die dargelegten arbeitshypothetischen Überlegungen über die Konstitution des Bakankosins durch weitere Experimente zu stützen versuchen.

Wir danken wärmstens Professor *H. Hérissé* für das Bakankosin, welches er uns zur Verfügung stellte und Mlle *M. Choix* für die Hilfe bei der Extraktion des Bakankosins aus dem pflanzlichen Ausgangsmaterial.

Professor *H. H. Günthard* danken wir für die Aufnahme und Interpretation der IR.-Absorptionsspektren.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

Bakankosin. 255 mg Bakankosin wurden aus 1 cm<sup>3</sup> heissem Wasser umgelöst. Nach einigen Tagen bildeten sich 127 mg schöne, grosse Kristalle, die mit etwas Wasser gewaschen wurden. Zur Analyse trocknete man im Hochvakuum 48 Std. bei 70°. Das Produkt schmolz bei 162°, wurde nachher wieder fest und schmolz dann bei 211—212°.

3,630 mg Subst. gaben 6,790 mg CO<sub>2</sub> und 2,193 mg H<sub>2</sub>O

4,680 mg Subst. gaben 0,157 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 726 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N Ber. C 51,19 H 6,71 N 3,73%

Gef. „ 51,05 „ 6,76 „ 3,76%

Durch Bestimmungen nach *Zeisel* bzw. *Kuhn-Roth* wurde festgestellt, dass in Bakankosin weder OCH<sub>3</sub> noch NCH<sub>3</sub> noch CCH<sub>3</sub>-Gruppen anwesend sind.

Das UV.-Absorptionsspektrum des Bakankosins zeigt ein Maximum bei 236 mμ, log ε 4,2 (Fig. 1, Kurve 1). In 0,1-n. alkoholischer Salzsäure und in 0,1-n. wässriger Natronlauge (Fig. 2, Kurve 1) blieb das UV.-Absorptionsspektrum unverändert. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 1.

Die Titrationskurve einer wässrigen Lösung von Bakankosin stimmte genau mit derjenigen des Wassers überein. Mit Mineralsäuren und mit Pikrinsäure lassen sich keine Salze herstellen. Bakankosin zeigt keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid-Lösung und reagiert nicht mit Carbonyl-Reagenzien wie Semicarbazid und Thiosemicarbazid.

Bakankosin ist nicht beständig gegen Lauge. Durch Stehen mit 1-n. Kalilauge bei Zimmertemperatur wird es in ein Öl umgewandelt.

<sup>1)</sup> Wir denken dabei z. B. an das sog. *Brigl*-anhydrid: vgl. *P. Brigl*, Z. physiol. Ch. **122**, 257 (1922).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *J. C. Sheehan*, *R. C. O'Neill* & *M. A. White*, Am. Soc. **72**, 3376 (1950), wo auch die ältere Literatur zitiert ist. Gegen diese Möglichkeit scheint die von *E. Bourquelot* & *H. Hérissé* (l. c.) in Wasser ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung zu sprechen, die zu einem Wert 359 führte.

<sup>3)</sup> Alle Smp. sind korrigiert. Sämtliche Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen. Für die Messung der UV.-Absorptionsspektren diente ein *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU. Die UV.-Absorptionsspektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt, in Feinsprit gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt ist, mit einem *Baird* „double-beam“-Spektrographen mit Kochsalzoptik bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Tetraacetyl-bakankosin. 1 g Bakankosin wurde während 24 Std. in einem Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und 10 cm<sup>3</sup> Pyridin bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dem Eindampfen im Vakuum bei 40° erhielt man 1,47 g Öl, das aus Alkohol-Petroläther kristallisierte, wobei 1,20 g (86% d. Th.) farblose Nadeln vom Smp. 213–215° erhalten wurden. Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol-Petroläther umkristallisiert und während 48 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet; Smp. 212–214°.  $[\alpha]_D^{18} = -158^{\circ}$  ( $c = 1,60$  in Feinsprit).

3,702 mg Subst. gaben 7,396 mg CO<sub>2</sub> und 2,014 mg H<sub>2</sub>O

6,028 mg Subst. gaben 0,137 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 717 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>O<sub>12</sub>N Ber. C 54,85 H 5,95 N 2,67%  
Gef. „ 54,52 „ 6,09 „ 2,51%

Die Verbindung zeigt im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 236 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,2. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 3.

110 mg Tetraacetyl-bakankosin wurden in 10 cm<sup>3</sup> 2-proz. methanolischer Salzsäure gelöst und 10 Tage stehengelassen. Nach der Aufarbeitung erhielt man unverändertes Bakankosin.

Dihydro-bakankosin. a) 237 mg Bakankosin in 20 cm<sup>3</sup> Feinsprit wurden mit 60 mg, in 5 cm<sup>3</sup> Feinsprit vorhydriertem Platinoxid hydriert. In 1 Std. wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Man erhielt 169 mg einer Verbindung vom Smp. 159–160°. Nach mehrtägigem Trocknen im Hochvakuum stieg der Smp. auf 226°. Derselbe Smp. wurde erhalten, wenn man das Dihydro-bakankosin aus absolutem Alkohol kristallisierte.

b) 315 mg Bakankosin wurden in 100 cm<sup>3</sup> Feinsprit, dem etwas Eisessig zugefügt worden war, gelöst und mit 100 mg Platinoxid als Katalysator während 24 Std. unter 175 Atm. Druck und 120° hydriert. Die Aufarbeitung ergab 180 mg Kristalle, die zur Analyse zweimal aus Alkohol-Petroläther umgelöst wurden. Das Produkt schmolz nach 48stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 226–228°. Mit Dihydro-bakankosin wurde keine Smp.-Erniedrigung beobachtet.  $[\alpha]_D^{21} = -180^{\circ}$  ( $c = 2,03$  in Wasser).

a) 4,126 mg Subst. gaben 7,727 mg CO<sub>2</sub> und 2,680 mg H<sub>2</sub>O

4,680 mg Subst. gaben 0,162 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 717 mm)

6,859 mg Subst. verbrauchten 1,829 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

b) 3,552 mg Subst. gaben 6,619 mg CO<sub>2</sub> und 2,289 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O<sub>9</sub>N Ber. C 50,92 H 7,21 N 3,71 C—CH<sub>3</sub> 3,98%

a) Gef. „ 51,11 „ 7,27 „ 3,82 „ 4,01%

b) Gef. „ 50,85 „ 7,20%

Dihydro-bakankosin enthält also eine C—CH<sub>3</sub>-Gruppe, dagegen konnte nach Zeisel keine Alkoxy-Gruppe nachgewiesen werden.

Die Verbindung zeigte im UV. das gleiche Absorptionsspektrum wie das Bakankosin selbst. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 2. Gegen Lauge verhielt sich Dihydro-bakankosin gleich wie Bakankosin.

Tetraacetyl-dihydro-bakankosin. Das Hydrierungsprodukt aus 193 mg Bakankosin wurde mit Pyridin-Acetanhydrid wie üblich kalt acetyliert. Das aus wässrigem Aceton umkristallisierte Reaktionsprodukt liess sich im Hochvakuum bei 230° sublimieren, ohne sich zu zersetzen. Zur Analyse wurde dreimal aus wässrigem Aceton umgelöst und im Hochvakuum bei 100° getrocknet; Smp. 179–180°.  $[\alpha]_D^{19} = -138^{\circ}$  ( $c = 1,812$  in Feinsprit).

3,854 mg Subst. gaben 7,740 mg CO<sub>2</sub> und 2,178 mg H<sub>2</sub>O

5,054 mg Subst. gaben 0,130 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 722 mm)

7,596 mg Subst. ergaben 0,625 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (20°, 722 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>O<sub>12</sub>N Ber. C 54,64 H 6,31 N 2,66 Akt. „H“ 0,19%

Gef. „ 54,80 „ 6,32 „ 2,87 „ 0,33%

Die Verbindung zeigte im UV. das unveränderte Absorptionsspektrum des Bakankosins. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 4.

Zinkstaubdestillation von Bakankosin. a) Eine fein zerriebene Mischung von 100 mg Bakankosin mit 2 g Zinkstaub<sup>1)</sup>, überschichtet mit 1 g reinem Zinkstaub, wurde in einem Sublimationsrohr im Vakuum (12 mm) während einer halben Std. von Zimmertemperatur auf 280° erwärmt und darauf 15 Min. bei dieser Temperatur belassen. Zum Abfangen flüchtiger Produkte diente ein mit Trockeneis gekühltes U-Rohr. Als Produkt von drei Ansätzen (insgesamt 300 mg Bakankosin) erhielt man neben wenig Wasser eine scharf riechende, farblose Flüssigkeit; sie wurde sogleich mit 1 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,13 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 65 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, 5 Min. auf 70° erwärmt und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Man erhielt nach kurzer Zeit 70 mg tiefrot gefärbte Kristalle, die nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol bei 182—185° schmolzen. Mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von Crotonaldehyd vom Smp. 182—184° wurde keine Smp.-Erniedrigung beobachtet. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Chloroform-Methanol umgelöst und anschliessend im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

3,731 mg Subst. gaben 6,571 mg CO<sub>2</sub> und 1,368 mg H<sub>2</sub>O

3,290 mg Subst. gaben 0,665 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 719 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 48,00 H 4,03 N 22,39%

Gef. „ 48,06 „ 4,10 „ 22,13%

b) Eine zweite Destillation wurde im Vakuum (11 mm) in einem einseitig zugeschmolzenen Pyrexglasrohr von 6 mm Durchmesser ausgeführt. Das Rohr füllte man mit einer 6 cm langen Schicht von frisch durch Elektrolyse hergestelltem Zinkstaub<sup>2)</sup>, dann folgte eine Schicht von 1 g Zinkstaub, die vorher sorgfältig mit 25 mg Bakankosin zerrieben worden war. Anschliessend kam eine 2 cm lange Schicht von reinem Zinkstaub<sup>3)</sup>. Zuerst wurde die erste, 6 cm lange Zinkstaubschicht auf 370° erwärmt (5 Min.), dann wurde die substanzhaltige Schicht langsam in den Ofen eingeschoben (weitere 5 Min.); nach 10 Min. wurde die Ofentemperatur auf 500° erhöht; nach weiteren 15 Min. wurde die Reaktion abgebrochen. Das Destillat wurde in einem auf -80° gekühlten U-Rohr aufgefangen. Insgesamt wurden 21 derartige Destillationen mit zusammen 525 mg Bakankosin ausgeführt.

Die ätherische Lösung (30 cm<sup>3</sup>) der vereinigten Destillate wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und bei einer Badtemperatur von 50° mit einer Vigreux-Kolonne auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt. Darauf hat man bei 0° fünfmal mit je 2 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure und einmal mit 2 cm<sup>3</sup> Wasser extrahiert<sup>4)</sup>. Die vereinigten salzsauren Auszüge wurden mit Eis versetzt, mit Kalilauge stark basisch gemacht und fünfmal mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden einmal mit Wasser gewaschen, darauf vereinigt über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die farblose Lösung hat man darauf bei einer Badtemperatur von 45° wieder mit einer Vigreux-Kolonne auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 20 cm<sup>3</sup> gesättigter ätherischer Pikrinsäure-Lösung versetzt und bei 0° stehengelassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein Niederschlag gebildet, der aus feinen, gelben Nadeln (A) und derben, roten Prismen (B) bestand. Die beiden Produkte liessen sich leicht manuell trennen und wurden einzeln aus Benzol-Äther umkristallisiert.

A ergab ca. 1 mg Kristalle, die bei 155—158° schmolzen und mit Pyridin-pikrat keine Smp.-Erniedrigung zeigten<sup>5)</sup>. Das UV.-Absorptionsspektrum der freien Base erwies sich mit demjenigen von Pyridin als identisch<sup>6)</sup>.

B ergab 6 mg goldgelber Nadeln vom Smp. 136—140°. Diese liessen sich aus Alkohol oder Benzol-Äther umlösen, ohne dass sich der Smp. änderte. Zur Analyse wurde noch-

<sup>1)</sup> Handelsprodukt der *Merck & Co.*

<sup>2)</sup> Nach Dr. *F. Hansgörg: F. Kögl, A. 515, 19 (1935).*

<sup>3)</sup> Vgl. *H. Schmid, A. Ebnöther & P. Karrer, Helv. 33, 1491 (1950); E. Schlittler & J. Hohl, Helv. 35, 42 (1952).*

<sup>4)</sup> Die ätherische Schicht, die einen starken Geruch nach Crotonaldehyd zeigte, wurde nicht weiter bearbeitet.

<sup>5)</sup> Es handelt sich natürlich noch nicht um reines Pyridinpikrat (Smp. 165—166°), doch liess die kleine Menge eine weitere Reinigung nicht zu.

<sup>6)</sup> Vgl. *H. U. Däniker, Helv. 35, 1955 (1952).*

mals aus Benzol-Äther umkristallisiert und darauf 4 Tage im Hochvakuum bei Zimmer-temperatur getrocknet. Smp. 136–140°.

2,616 mg Subst. gaben 4,286 mg CO<sub>2</sub> und 0,714 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 44,73 H 3,13% Gef. C 44,71 H 3,05%

Mit den 3 Pikolin-pikraten ergaben sich folgende Misch-Smp.: mit  $\alpha$ -Pikolin-pikrat vom Smp. 162–163°: 147–155°, mit  $\beta$ -Pikolin-pikrat vom Smp. 147–148°: 141–145° und mit  $\gamma$ -Pikolin-pikrat vom Smp. 165°: 150–156°.

Das UV.-Absorptionsspektrum der freien Base<sup>1)</sup> zeigte 3 Maxima: 257 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,26), 263 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,32), 269 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3,12) wie die auf gleiche Weise aufgenommenen Spektren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pikolin.

Das IR.-Absorptionsspektrum<sup>1)</sup> in Nujol wurde mit denjenigen der 3 isomeren Pikoline verglichen<sup>2)</sup>; es zeigte sich, dass neben viel  $\beta$ -Pikolin noch eine Verunreinigung anwesend ist.

Zinkstaubdestillation von Dihydro-bakankosin. 100 mg Dihydro-bakankosin wurden mit 5 g Zinkstaub vermischt und nach *A. Fuchs*<sup>3)</sup> im Vakuum (6–7 mm) erhitzt. Das Destillat wurde in einer Vorlage, die auf –20° gekühlt war, aufgefangen. Das so erhaltene Öl zeigte eine stark violette Farbe mit Eisen(III)-chlorid-Lösung und gab beim Versetzen mit kalt gesättigter Pikrinsäure-Lösung in Alkohol ein Pikrat, das dreimal aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es schmolz bei 165–166° und gab mit authentischem Pyridin-pikrat keine Smp.-Erniedrigung.

3,772 mg Subst. gaben 5,943 mg CO<sub>2</sub> und 0,900 mg H<sub>2</sub>O  
 3,269 mg Subst. gaben 0,529 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 724 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 42,86 H 2,62 N 18,18%  
 Gef. „ 43,00 „ 2,67 „ 17,78%

Hexaacetyl-dioxy-dihydro-bakankosin. 445 mg Tetraacetyl-bakankosin wurden mit 250 mg Pyridin und 234 mg Osmium(VIII)-oxyd in 8 cm<sup>3</sup> Methylenchlorid während 3 Tagen bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Rückstand, der nach dem Verdampfen des Reaktionsgemisches zur Trockene zurückblieb, wurde während 90 Min. in einer Lösung von 2 g Natriumsulfat in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> Alkohol am Rückfluss gekocht<sup>4)</sup>. Von gebildetem schwarzem Niederschlag wurde heiss filtriert, worauf man das farblose Filtrat im Vakuum bei 40° zur Trockene eindampfte. Das erhaltene farblose Öl erwärmte man während 90 Min. in 100 cm<sup>3</sup> 0,2-n. Schwefelsäure auf 90°, um die Acetyl-Gruppen zu verseifen. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung alternierend je dreimal durch 100 g Amberlite IRC-50 und 40 g Amberlite IR-4B filtriert. Das immer noch schwach saure Filtrat dampfte man hierauf im Vakuum bei 40° auf ein kleines Volumen ein, nahm in viel Alkohol auf, trocknete über wasserfreiem Natriumsulfat und filtrierte. Nach dem Eindampfen blieben 315 mg Rückstand zurück. Nach zweimaligem Umlösen erhielt man 210 mg (63% Ausbeute) eines weissen, amorphen, hygroskopischen Pulvers.

Eine kleinere Menge wurde mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert. Nach viermaligem Umlösen aus Alkohol-Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 199,5–201°. Zur Analyse wurde während 48 Std. im Hochvakuum bei 70° getrocknet.  $[\alpha]_D^{16} = -83^{\circ}$  (c = 1,23 in Feinsprit).

<sup>1)</sup> Aufgenommen mit 1 mg Pikrat mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrograph.

<sup>2)</sup> Vgl. *H. U. Däniker*, *Helv.* **35**, 1955 (1952).

<sup>3)</sup> *M.* **43**, 129 (1922).

<sup>4)</sup> *R. Criegee*, *A.* **522**, 75 (1936). Die Spaltung des Osmium(VIII)-oxyd-Komplexes mit alkalischer Mannit-Lösung kam wegen der Gleichheit der Löslichkeitseigenschaften von Mannit und Dioxy-dihydro-bakankosin nicht in Frage. Die einfache Spaltung mit wässriger Lauge lieferte viel schlechtere Ausbeuten. Vgl. dazu: *R. Criegee*, *B. Marchand & H. Wannowius*, *A.* **550**, 99 (1942).

	3,700 mg Subst. gaben 7,098 mg CO <sub>2</sub> und 1,894 mg H <sub>2</sub> O		
	1,894 mg Subst. verbrauchten 2,161 cm <sup>3</sup> 0,01-n. KOH		
	6,880 mg Subst. ergaben 0,282 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> (20°, 713 mm <sup>1</sup> )		
C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> O <sub>16</sub> N	Ber. C 52,25 H 5,80 CH <sub>3</sub> CO 47,52 akt. „H“ 0,16%		
	Gef. „ 52,35 „ 5,73 „ 49,10 „ „ 0,16%		

Die Verbindung zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 232 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,12. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 4, Kurve 5. Das IR.-Absorptionsspektrum in der 3  $\mu$ -Region<sup>2</sup>) in Methylenechlorid zeigte eine Bande bei 3460 cm<sup>-1</sup>.

Pentaacetyl-glucose aus Dihydro-bakankosin. 100 mg Dihydro-bakankosin in 3 cm<sup>3</sup> Wasser wurden mit 0,3 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt und während 6 Std. am Rückfluss auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit der berechneten Menge 0,1-n. Barytlauge neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und darauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde während 24 Std. mit Acetanhydrid-Pyridin stehengelassen. Nach dem Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemperatur versetzt man mit wenig Alkohol. Bei -10° schieden sich Kristalle ab, die, nochmals aus Alkohol umkristallisiert, keine Smp.-Erniedrigung mit authentischer Pentaacetyl-glucose ergaben, Smp. 103°.

	3,749 mg Subst. gaben 6,750 mg CO <sub>2</sub> und 1,862 mg H <sub>2</sub> O		
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	Ber. C 49,23 H 5,68% Gef. C 49,13 H 5,56%		

Spaltung von Dihydro-bakankosin mit Emulsin. Dihydro-bakankogenin. 1,689 g Dihydro-bakankosin wurden in 80 cm<sup>3</sup> 2fach dest. Wasser gelöst. Dazu fügte man 40 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Acetatpuffer vom pH 4,9, 200 mg Emulsin<sup>3</sup>) und 1 cm<sup>3</sup> Toluol. Diese Lösung liess man 8 Wochen bei 40° stehen, in deren Verlauf zweimal je weitere 100 mg Emulsin zugegeben wurden. Das Fortschreiten der Spaltung wurde mit Hilfe der Papierchromatographie durch Vergleich der entstandenen Glucose mit bekannten Mengen Glucose verfolgt<sup>4</sup>). Nach 10 Tagen waren 70—80% des Glucosids gespalten.

Darauf wurde die Lösung fünfmal mit je 300 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol (2:1)<sup>5</sup>) extrahiert. Die Extrakte wurden einmal mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und auf dem Wasserbad eingedampft. Man erhielt 905 mg Öl, das sich zum grössten Teil aus Äther-Petroläther kristallisieren liess<sup>6</sup>). Nach zweimaligem Umlösen erhielt man das farblose kristalline Dihydro-bakankogenin, Smp. 156—159°. Die anschließende Extraktion der mit Kochsalz gesättigten wässrigen Lösung mit Chloroform-Methanol (2:1) lieferte nur noch Spuren derselben Verbindung. Der ölige, gefärbte Rückstand aus den Mutterlauge wurde in Chloroform aufgenommen und durch die 30fache Menge Aluminiumoxyd (Akt. IV) filtriert. Mit Chloroform liess sich eine kleine

<sup>1</sup>) In der Kälte wurde kein Methan erhalten. Die Verbindung reagierte erst beim Erwärmen auf 80°.

<sup>2</sup>) Das IR.-Absorptionsspektrum in Methylenechlorid wurde mit Hilfe eines *Perkin-Elmer* Spektrographen aufgenommen.

<sup>3</sup>) Hergestellt aus süssen Mandeln nach *R. Willstätter & W. Csanyi*, Z. physiol. Ch. **117**, 190 (1921).

<sup>4</sup>) Technik nach *S. M. Partridge*, Biochem. J. **42**, 238 (1948). „Sprays“: Anilinhydrogenphthalat nach *S. M. Partridge*, Nature **164**, 443 (1949), oder 3,4-Dinitrobenzoesäure nach *F. Weygand & H. Hofmann*, B. **83**, 405 (1950).

<sup>5</sup>) Dieses Lösungsmittel, von *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis*, Helv. **20**, 1484 (1937), zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glucoside empfohlen, war das einzige, das sich zur Extraktion eignete.

<sup>6</sup>) Die Verbindung lässt sich in Äther sehr schwer aufnehmen und ist praktisch nur als Öl löslich. Man versetzt am besten Öl mit wenig warmem Äther, filtriert heiss, nimmt hierauf den erstarrten Rückstand in Alkohol auf, dampft ein und versetzt das entstandene Öl von neuem mit Äther. Dies wird so lange wiederholt, bis durch Äther nichts mehr aufgenommen wird. Nach unserer Erfahrung ist dies der beste und einfachste Weg, rasch zu einem reinen Produkt in guter Ausbeute zu kommen.

Menge des Dihydro-bakankogenins eluieren, während sich der grösste Teil des Öls auch mit Methanol nicht mehr von der Säule löste. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug 543 mg (61,5% d.Th.).

Zur Analyse wurde fünfmal aus Äther umkristallisiert und während 48 Std. im Hochvakuum bei 70° getrocknet. Zwei verschiedene Analysenpräparate (a und b) führten zum gleichen Ergebnis.  $[\alpha]_D^{21} = -129^\circ$  ( $c = 1,18$  in Feinsprit).

In 0,1-n. wässriger Natronlauge zeigte Dihydro-bakankogenin eine Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -160^\circ$  ( $c = 0,56$ ); sie änderte sich während 24 Std. nicht; auch nach längerem Erwärmen der Lösung auf dem kochenden Wasserbad war die Drehung konstant. Die Drehung in 1-proz. Natriumäthylat-Lösung betrug  $[\alpha]_D^{23} = -140^\circ$  ( $c = 1,15$ ) und änderte sich nicht im Verlauf einer Std.; die Lösung färbte sich jedoch rasch gelb und wurde undurchsichtig. In 1-n. wässriger Salzsäure betrug die Drehung  $[\alpha]_D^{22} = -160^\circ$  ( $c = 0,33$ ); sie war auch nach 24 Std. unverändert.

3,780 mg Subst. (a) gaben 8,466 mg CO<sub>2</sub> und 2,596 mg H<sub>2</sub>O

3,634 mg Subst. (b) gaben 8,076 mg CO<sub>2</sub> und 2,526 mg H<sub>2</sub>O

3,490 mg Subst. (a) gaben 0,218 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 725 mm)

3,474 mg Subst. (b) gaben 0,235 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (25°, 723 mm)

6,311 mg Subst. (a) verbrauchten 2,535 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 60,89 H 7,66 N 7,10 C—CH<sub>3</sub> 7,62%

Gef. „ 61,12 „ 7,68 „ 6,92 „ 6,04% (a)

Gef. „ 60,65 „ 7,78 „ 7,37% (b)

Die Verbindung zeigte im UV. in Feinsprit ein Absorptionsmaximum bei 238 m $\mu$ -log  $\epsilon$  4,1, in 0,1-n. wässriger Natronlauge bei 276 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,2 (Fig. 2, Kurve 2). IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 4, in Nujol: Kurve 6; in Methylenchlorid-Lösung: Kurve 7.

Acetyl-dihydro-bakankogenin. 20 mg Dihydro-bakankogenin wurden während eines Tages bei Zimmertemperatur in Pyridin-Acetanhydrid 1:1 acetyliert. Das Acetylierungsprodukt wurde zweimal aus Äther-Petroläther umkristallisiert und ergab 12 mg farblose Kristalle vom Smp. 150—152°. Zur Analyse wurde nochmals umgelöst und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur während 48 Std. getrocknet, wonach der Smp. 153—154° betrug. Acetyl-dihydro-bakankogenin lässt sich im Hochvakuum bei 120° sublimieren. Das Sublimat zeigte denselben Smp. wie das Ausgangsmaterial und gibt mit diesem keine Smp.-Erniedrigung.  $[\alpha]_D^{23} = +3,5^\circ$  ( $c = 1,1$  in Feinsprit).

2,996 mg Subst. gaben 6,627 mg CO<sub>2</sub> und 1,965 mg H<sub>2</sub>O

4,753 mg Subst. gaben 0,520 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (22°, 719 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 60,23 H 7,16 akt. „H“ 0,42%

Gef. „ 60,36 „ 7,34 „ 0,43%

Die Verbindung zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 234 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,2. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 4, Kurve 8.

Acetyl-dihydro-bakankogenin liess sich alkalisch verseifen, und man erhielt nach Umlösen aus Äther-Petroläther ein kristallisiertes Produkt, das sich nach Smp., Misch-Smp. und spezifischer Drehung als Dihydro-bakankogenin erwies.

Zum Austausch des aktiven Wasserstoffes gegen Deuterium wurden 30 mg Acetyl-dihydro-bakankogenin in 1 cm<sup>3</sup> D<sub>2</sub>O fein zerrieben, während eines Tages bei Zimmertemperatur stehengelassen und darauf im Hochvakuum zur Trockene eingedampft. Diese Prozedur wiederholte man viermal. Darauf wurde im Hochvakuum bei 120° sublimiert. Das Sublimat wurde sofort im Rohr eingeschmolzen. Das IR.-Absorptionsspektrum des so hergestellten Präparates zeigte zwei zusätzliche Banden bei 2257 und 2381 cm<sup>-1</sup>, die auf das Vorliegen einer ND- oder eventuell OD-Gruppe hinweisen.

Zinkstaub-Destillation von Dihydro-bakankogenin. Eine innige Mischung von 50 mg Dihydro-bakankogenin und 3 g Zinkstaub, überschichtet mit 1 g reinem Zinkstaub, wurde in einem Sublimationsrohr im Vakuum (12 mm) während einer halben Std. sorgfältig von 20° auf 250° angewärmt. Man erhitzte darauf während 1 Std. auf 250—270°.

Zum Abfangen flüchtiger Produkte diente ein mit Trockeneis gekühltes U-Rohr. Als einziges Destillationsprodukt erhielt man neben wenig Wasser eine damit nicht mischbare, farblose, scharf riechende Flüssigkeit. Sie wurde sogleich mit 0,5 cm<sup>3</sup> Alkohol, 0,04 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 18 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt, während 5 Min. auf 80° erwärmt und bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach kurzer Zeit schieden sich 18 mg gelbe Nadeln ab, die zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurden. Zur Analyse wurde während 48 Std. im Hochvakuum bei 75° getrocknet, Smp. 120,5°.

3,828 mg Subst. gaben 6,669 mg CO<sub>2</sub> und 1,613 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub><sup>1</sup>) Ber. C 47,61 H 4,76% Gef. C 47,54 H 4,72%

Die Verbindung gab mit authentischem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von n-Butyraldehyd (Smp. 120°) keine Smp.-Erniedrigung. Eine starke Smp.-Erniedrigung wurde mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon von Methyl-äthyl-keton, Smp. 114°, erhalten. Das entsprechende Derivat von Isobutyraldehyd schmilzt nach Literaturangaben<sup>2</sup>) bei 187°. Die Zinkstaubdestillation von Dihydro-bakankogenin hat somit n-Butyraldehyd geliefert.

Pyrolyse von Dihydro-bakankogenin. 50 mg Dihydro-bakankogenin wurden ohne Zusatz von Reagenzien im Vakuum (12 mm) innerhalb einer halben Std. von Zimmertemperatur auf 225° erhitzt und während 20 Min. bei dieser Temperatur belassen. Bei 170° begann sich die Verbindung zu zersetzen; bei 200° destillierte ein gelbes Öl an die kälteren Teile des Glasrohrs. Aus den leichtflüchtigen Produkten erhielt man in ungefähr gleicher Ausbeute wie durch Zinkstaubdestillation den n-Butyraldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Spaltung von Bakankosin mit Emulsin. Isobakankogenin. 1 g Bakankosin wurde in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 25 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Acetatpuffer (pH = 4,9) gelöst. Die Lösung wurde darauf mit 225 mg Emulsin und 1 cm<sup>3</sup> Toluol versetzt und bei 40° stehengelassen. Der Spaltungsgrad nach 10 Tagen betrug ca. 70—80%, wie auf Grund des Glucose-Gehalts papierchromatographisch festgestellt werden konnte. Um die Hydrolyse zu vervollständigen, gab man nach 2½ Wochen nochmals 100 mg Emulsin zu; das Reaktionsgemisch wurde nach 5 Wochen aufgearbeitet.

Die Lösung wurde sechsmal mit je 300 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol (2:1) extrahiert; die Extrakte wurden einmal mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Eindampfen erhielt man 573 mg gelbes Öl. Die in gleicher Weise ausgeführte Nachextraktion der Lösung mit Chloroform-Methanol (2:1) ergab nur noch 20 mg Öl, das zum ersten Extrakt gegeben wurde.

Die vereinigten Extrakte wurden darauf mit 15 cm<sup>3</sup> Aceton-Petroläther (1:2) versetzt und 24 Std. stehengelassen. Vom Lösungsmittel wurde abdekantiert und mit 5 cm<sup>3</sup> Aceton und 50 cm<sup>3</sup> Äther nachgewaschen. Der unlösliche Teil (A) war ein rotgelbes Öl, das teilweise kristallisierte (335 mg). Der lösliche Teil (B) ergab nach dem Abdampfen 198 mg Öl<sup>3</sup>).

Das Produkt A der enzymatischen Hydrolyse von Bakankosin wurde dreimal aus Aceton-Petroläther umkristallisiert. Man erhielt insgesamt 82 mg (16% d.Th.) farblose Nadeln. Die Mutterlaugen wurden zur Fraktion B gegeben, da aus ihnen keine weiteren Kristalle mehr erhalten werden konnten. Die isolierte Verbindung zeigte einen Zersetzungspunkt, der von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig war. Zur Analyse wurde dreimal aus Aceton (a) oder aus Äther (b) umkristallisiert und 3 Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, Smp. 182—184° (Erhitzungsgeschwindigkeit 1°/Min.);  $[\alpha]_D^{18} = +130^\circ$  (c = 0,416 in Feinsprit). Die spezifische Drehung von Isobakankogenin in 0,1-n. Salzsäure ( $[\alpha]_D^{18} = +130^\circ$ , c = 0,285) und in destilliertem Wasser ( $[\alpha]_D^{20} = +127^\circ$ , c = 0,44)

<sup>1</sup>) Bruttoformel des 2,4-Dinitrophenylhydrazons einer gesättigten aliphatischen Carbonylverbindung mit 4 Kohlenstoffatomen.

<sup>2</sup>) S. M. McElvain, The Characterization of Organic Compounds, New York, 1947, S. 200.

<sup>3</sup>) Bei einem zweiten analogen Ansatz wurde ohne Erfolg versucht, das Gemisch chromatographisch an Aluminiumoxyd (Akt. IV) aufzutrennen.

blieb während einer Woche unverändert. Dagegen konnte man unter Einwirkung von Basen Mutarotation beobachten. In 0,1-n. wässriger Natronlauge betrug  $[\alpha]_D^{20}$  ( $c = 0,355$ ): nach 10 Min.:  $+17^\circ$ , nach 1 Std.  $+6^\circ$ , nach 7 Std.  $\pm 0^\circ$ , nach 25 Std.  $\pm 0^\circ$ . In 0,01-n. wässriger Natronlauge bei  $c = 0,34$  nahm die Drehung von  $[\alpha]_D^{19} = +94^\circ$  (5 Min. nach dem Lösen) langsam ab und erreichte nach 100 Std. den Wert  $+53^\circ$ . In 0,002-n. wässriger Natronlauge bei  $c = 0,43$  nahm die Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = +116^\circ$  (5 Min. nach dem Lösen) langsam ab und erreichte nach 70 Std. den Wert  $+83^\circ$ . In 1-proz. Natriumäthylat-Lösung betrug  $[\alpha]_D^{22}$  ( $c = 0,45$ ): nach 5 Min.:  $-27^\circ$ , nach 30 Min.:  $-40^\circ$  und nach 90 Min.:  $-70^\circ$ . Die Lösung färbte sich rasch gelb und war nach 2 Std. optisch undurchlässig.

3,738 mg Subst. (a) gaben 8,401 mg  $\text{CO}_2$  und 2,230 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,604 mg Subst. (b) gaben 8,126 mg  $\text{CO}_2$  und 2,190 mg  $\text{H}_2\text{O}$

2,676 mg Subst. (a) gaben 0,184  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $22^\circ$ , 729 mm)

5,260 mg Subst. (a) verbrauchten 2,432  $\text{cm}^3$  0,01-n. KOH

4,580 mg Subst. (b) verbrauchten 2,244  $\text{cm}^3$  0,01-n. KOH

4,543 mg Subst. (a) ergaben 0,554  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_4$  ( $27^\circ$ , 727 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	Ber. C	61,52	H	6,71	N	7,18	C— $\text{CH}_3$	7,70	akt. „H“	0,52%
	Gef. „	61,33	„	6,84	„	7,63	„	6,95	„	0,48% (a)
	Gef. „	61,53	„	6,80	„	„	„	7,37%	(b)	

Die Verbindung zeigt im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei  $240 \mu$ ,  $\log \epsilon$  4,1 (Fig. 1, Kurve 2). In 0,1-n. Natronlauge konnte eine beträchtliche Verschiebung nach längeren Wellenlängen festgestellt werden:  $280 \mu$ ,  $\log \epsilon$  4,25 (Fig. 2, Kurve 3). IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 5, in Nujol Kurve 9, und in Methylenchlorid-Lösung Kurve 10. Das IR.-Absorptionsspektrum der  $3 \mu$ -Region der gesättigten Methylenchlorid-Lösung wurde ferner mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen aufgenommen, wobei man deutlich eine Bande bei  $3460 \text{ cm}^{-1}$  erhielt.

Isobakankogenin zeigt gegenüber Dihydro-bakankogenin eine verminderte Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln ausser Methylenchlorid. Es zeigt keine Farb-reaktion mit Eisen(III)-chlorid-Lösung, gibt kein Pikrat und bildet mit Mineralsäuren keine Salze. Es reduziert in der Siedehitze *Fehling'sche* Lösung. Im Hochvakuum lässt es sich bei  $125^\circ$  sublimieren; das Sublimat ist nach Smp., Misch-Smp. und spezifischer Drehung mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Isobakankogenin gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol bei  $244$ – $245^\circ$  schmolz. Zur Analyse wurde während 48 Std. bei  $70^\circ$  im Hochvakuum getrocknet.

3,170 mg Subst. gaben 5,914 mg  $\text{CO}_2$  und 1,237 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_5$  Ber. C 51,20 H 4,57% Gef. C 50,91 H 4,36%

Dihydro-isobakankogenin. 30 mg Isobakankogenin wurden in  $20 \text{ cm}^3$  Feinsprit mit 14 mg vorhydriertem Platinoxyd hydriert. Nach 20 Min. waren etwas mehr als ein Mol Wasserstoff aufgenommen worden, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Der kristalline Rückstand, Smp. ca.  $230^\circ$ , wurde zweimal aus Aceton umgelöst und ergab farblose Blättchen vom Smp.  $234$ – $235^\circ$ . Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert und anschliessend 3 Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, Smp.  $235$ – $236^\circ$ . Dihydro-isobakankogenin lässt sich im Hochvakuum bei  $150^\circ$  unzersetzt sublimieren.

$[\alpha]_D^{23} = +102^\circ$  ( $c = 0,65$  in Feinsprit). In 0,1-n. wässriger Natronlauge blieb die spezifische Drehung von Dihydro-isobakankogenin  $[\alpha]_D^{21} = +120^\circ$  ( $c = 0,584$ ) während einer Woche unverändert. In 0,1-n. wässriger Salzsäure betrug die Drehung  $[\alpha]_D^{21} = +135^\circ$  ( $c = 0,26$ ); sie änderte sich während einer Woche nicht.

3,691 mg Subst. gaben 8,270 mg  $\text{CO}_2$  und 2,460 mg  $\text{H}_2\text{O}$

3,730 mg Subst. gaben 0,254  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  ( $29^\circ$ , 724 mm)

6,088 mg Subst. verbrauchten 2,840  $\text{cm}^3$  0,01-n. KOH

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	Ber. C	60,89	H	7,67	N	7,10	C— $\text{CH}_3$	7,62%
	Gef. „	61,15	„	7,45	„	7,33	„	7,01%

Die Verbindung zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 242 m $\mu$ , log  $\epsilon$  3,98, das sich in 0,1-n. wässriger Natronlauge im Laufe von 48 Std. nicht änderte (Fig. 2, Kurve 4). IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 5, Kurve 11.

Mit Dihydro-bakankogenin, dem Aglukon von Dihydro-bakankosin, ist die Verbindung nach Smp., Misch-Smp., physikalisch-chemischen Eigenschaften (Löslichkeit, Sublimierbarkeit) und IR.-Spektrum nicht identisch.

Acetyl-dihydro-isobakankogenin. 23 mg Isobakankogenin wurden in 10 cm<sup>3</sup> 90-proz. Feinsprit gelöst und mit 13 mg Platinoxyd als Katalysator hydriert. Nach dem Stillstand der Hydrierung wurde filtriert, im Vakuum zur Trockene verdampft und der Rückstand während 24 Std. mit Acetanhydrid-Pyridin (1:1) bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde im Vakuum zur Trockene verdampft. Durch Umlösen des kristallinen Rückstandes aus Äther ergaben sich 20 mg farblose Kristalle, Smp. 180—182°. Zur Analyse wurde aus Äther umgelöst und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet, Smp. 183—184°. Acetyl-dihydro-isobakankogenin lässt sich im Hochvakuum bis 120° unzersetzt sublimieren.

$$[\alpha]_D^{22} = +93^{\circ} \quad (c = 0,80 \text{ in Feinsprit})$$

3,614 mg Subst. gaben 7,984 mg CO<sub>2</sub> und 2,343 mg H<sub>2</sub>O

4,656 mg Subst. ergaben 0,491 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (22°, 725 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 60,24 H 7,16 akt. „H“ 0,42%

Gef. „ 60,29 „ 7,25 „ 0,42%

Die Verbindung zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 240 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,1. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 5, Kurve 12.

Oxy-dihydro-bakankogenin. Die bei der enzymatischen Hydrolyse von Bakankosin erhaltene Fraktion B wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Man erhielt 91 mg eines weissen amorphen Pulvers (17% d. Th.), das sich bei 80° unter Gasentwicklung zersetzte. Zur Analyse wurde viermal aus Äther-Petroläther umkristallisiert und anschließend im Hochvakuum bei Zimmertemperatur während 3 Tagen getrocknet, Smp. 80°.

3,770 mg Subst. gaben 7,949 mg CO<sub>2</sub> und 2,234 mg H<sub>2</sub>O

2,956 mg Subst. gaben 0,186 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 718 mm)

4,944 mg Subst. verbrauchten 1,744 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 56,32 H 7,09 N 6,57 C—CH<sub>3</sub> 7,05%

Gef. „ 57,54 „ 6,64 „ 6,93 „ 5,30%

Die Verbindung zeigte im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 237 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,03. Das untersuchte Produkt enthält, wie Analysen und Vergleich der IR.-Spektren zeigen, eine geringe Menge Isobakankogenin.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Das von *E. Bourquelot & H. Hérissey* 1907 entdeckte Glukosid-Alkaloid Bakankosin C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>9</sub>N, wurde eingehender untersucht. Auf Grund chemischer Umsetzungen und spektroskopischer Untersuchungen im UV. und IR. konnten in Bakankosin neben dem D-Glucosyl-Rest die Teilstrukturen I, II, III und IV nachgewiesen werden. Für das Bakankosin wurden daraus die arbeitshypothetischen Konstitutionsformeln VII und VIII abgeleitet.

Laboratoire de pharmacie galénique,  
Faculté de Pharmacie, Université de Paris,  
und Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.