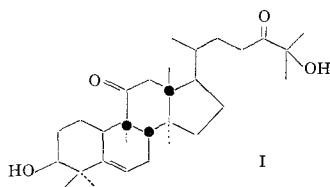


Bryosigenin, ein neues tetracyclisches Triterpen¹⁾

Bei der Reindarstellung des Bryodulcosigenins¹⁾ wurden etwa 60 mg einer kristallinen chromatographisch einheitlichen Substanz erhalten, die wir Bryosigenin nennen wollen. Ihr Massenspektrum*) ergab das Molekulargewicht 472, welches sich nur durch den Betrag 2 von dem des Bryodulcosigenins unterscheidet. Auch in den Massenpeaks stimmen die Verbindungen entweder völlig überein oder unterscheiden sich um den Wert 2. Auch der Peak m/e 59, der für die Anwesenheit einer $\text{CH}_3-\text{C}^+(\text{OH})-\text{CH}_3$ -Gruppe spricht, ist vorhanden. Der Zirkulardichroismus*) liefert ähnlich große positive Beträge, wie sie für 11-Keto-cucurbitane typisch sind und auch beim Bryodulcosigenin vorliegen. Im IR-Spektrum jedoch ist eine zusätzliche Bande bei 1703 cm^{-1} zu beobachten, die für ein aliphatisches Keton spricht.

Somit dürfte im Bryosigenin in der Seitenkette an Stelle eines Hydroxyls eine Ketogruppe stehen. Diese Ketogruppe konnte mit Natriumborhydrid im Eisbad selektiv — ohne Reduktion des Carbonyls am C_{11} — reduziert werden²⁾. Das erhaltene Produkt ist nach Schmelzpunkt, chromatographischem Verhalten sowie IR-Spektrum mit Bryodulcosigenin identisch. Damit kommt dem Bryosigenin Formel I zu.



Dieses tetracyclische Triterpen ist das Aglykon eines in der Wurzel von *Bryonia dioica* Jacq. (der rotbeerigen Zaunrübe) vorkommenden Glykosides, für das wir den Namen Bryosid vorschlagen.

Isolierung des Bryosigenins: Bryosigenin wurde durch fermentative Spaltung mit dem Fermentgemisch 2073 (Röhm & Haas, Darmstadt) aus einem Glykosidgemisch abgeschieden. Das Rohprodukt wurde auf der Dickschichtplatte gereinigt. Bryosigenin kristallisiert aus Äther in Nadeln. Schmp. $188-191^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+144,0 \pm 0,7^\circ$ (Chloroform, $c = 0,405$). IR-Spektrum (KBr): 3450 (Hydroxyl), 1703 (aliph. Keton), 1680 (11-Keton), 1660 und 812 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung). Zirkulardichroismus: $\Delta\epsilon$: $+5,26$ (297 nm), $+5,00$ (305 nm), $+2,78$ (317 nm), (Inflexion), Konz. $1,35/4,06\text{ mg/g}$, Dioxan. Massenspektrum: m/e : $59, 173, 175, 217, 277, 303, 321, 371, 386, 413, 421, 429, 439, 454, 457, 472$. $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ($472,7$). Ber.: C $76,22$; H $10,24$. Gef.: C $75,74$; H $10,03$.

Reduktion zum Bryodulcosigenin: 20 mg Bryosigenin wurden in $1,5\text{ ml}$ Methanol gelöst und im Eisbad mit 20 mg NaBH_4 in $0,5\text{ ml}$ Wasser versetzt. Nach 30 min wurde nach Zugabe einiger Tropfen 2 n -Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und das Methanol im Vakuum abgezogen. Die erhaltene Fällung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Äther konnten 11 mg kristallines Bryodulcosigenin gewonnen werden. Schmp. $181-182^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+190,0 \pm 0,7^\circ$ (Chloroform, $c = 0,416$). IR-Spektrum (KBr): 3450 (Hydroxyl), 1682 (11-Keton), 1660 und 812 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung). $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_4$ ($474,7$). Ber.: C $75,91$, H $10,61$. Gef.: C $76,38$; H $10,56$.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Mikroskop-Heiztisch 350, die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer-IR-Spektrographen 21 ermittelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Würzburg, Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität

P. TUNMANN und G. STAPEL

Eingegangen am 14. Oktober 1965

*) Das Massenspektrum und das Dichrogramm wurden im Organisch-chemischen Institut der Universität Bonn aufgenommen. Wir danken sehr herzlich Herrn Prof. Dr. R. TSCHESCHE dafür. Herrn Dr. G. SNATZKE danken wir außerdem für die Interpretierung der Spektren und wertvolle Hinweise zur Konstitution unserer Verbindung.

¹⁾ 9. Mitt. über Inhaltsstoffe der Wurzel von *Bryonia dioica* Jacq. — 8. Mitt. TUNMANN, P., u. G. STAPEL: Arch. Pharm. (im Druck). — ²⁾ OLIVETO, E. P., u. F. B. HERSHBURG: J. Am. Chem. Soc. **75**, 488 (1953).

A Fluorogenic Substrate for β -D-Xylosidase

In this Journal we described¹⁾ the synthesis of several chromogenic substrates for β -D-xylosidase assay. We now prepared a fluorogenic substrate, 4-methyl-umbelliferone- β -D-xyloside. This highly sensitive substrate can be used for the detection of very small amounts of β -D-xylosidase, and eventually for the quantitative determination of the enzyme activity.

The xyloside was prepared according to the method used by ROBINSON²⁾ for the synthesis of the corresponding glucoside. Acetobromoxylose was prepared according to BARCZAI-MARTOS and KÖRÖSY³⁾. To 4-methylumbelliferone ($11,5\text{ g}$; $0,065\text{ mol}$) suspended in acetone (140 ml), $15,6\text{ g}$ ($0,046\text{ mol}$) acetobromoxylose and $3,6\text{ g}$ ($0,09\text{ mol}$) NaOH in 90 ml water were added with stirring and the mixture kept overnight at room temperature. The acetone was evaporated in vacuo and an equal volume water added. The insoluble material was filtered off, dried and extracted with chloroform (50 ml). The chloroform solution was evaporated and the resulting syrup crystallized from ethanol. Several recrystallisations yielded the pure 4-methylumbelliferone- β -D-xylosidetriacetate, m.p. 158° , $[\alpha]_D^{25}$ -45° (c, 2; chloroform), $R_x = 0,65$. Yield 35% .

The free xyloside was prepared by deacetylation of the corresponding acetate with Na-methoxide according to THOMPSON and WOLFROM⁴⁾ and crystallized from hot water until its fluorescence was negligible, m.p. $213-214^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$ -42° (c, 0,1; water), $R_x = 1,30$. Yield 80% .

The purity of the products was tested by thin-layer-chromatography on Silicagel G (Merck) in acetic acid-water-ethylacetate ($1/1/3$; v/v) for the xyloside and ethylacetate-benzene ($3/7$; v/v) for the acetate. Spray reagent: 5% sulfuric acid in ethanol (10 min at 120°). The relative R_F -value (R_x) was determined with methyl- β -D-xyloside and methyl- β -D-xylosidetriacetate respectively.

The xyloside is sparingly soluble in cold water, ethanol and methanol and decomposes slowly in watersolution.

We wish to thank Prof. Dr. L. MASSART for his interest and Miss J. DE LAT for technical assistance.

Lab voor Anorganische Scheikunde A, H.I.K.W., Rijksuniversiteit, Gent, Belgium

C. K. DE BRUYNE and F. G. LOONTIENS

Eingegangen am 11. Oktober 1965

¹⁾ LOONTIENS, F. G., and C. K. DE BRUYNE: Naturwissenschaften **51**, 359 (1964). — ²⁾ ROBINSON, D.: Biochem. J. **63**, 39 (1956). —

³⁾ BARCZAI-MARTOS, M., and F. KOROSY: Nature **165**, 369 (1950). —

⁴⁾ THOMPSON, A., and M. L. WOLFROM, in: Methods of carbohydrate chemistry, vol. 2, p. 215, edit. by R. L. WHISTLER and M. L. WOLFROM. New York: Academic Press 1963.

 A_{hel} , ein neues Friedenreich-Antigen²⁾

Kürzlich konnten wir feststellen, daß das von PROKOP u. Mitarb.¹⁾ entdeckte Agglutinin aus *Helix pomatia* nicht nur mit menschlichen Erythrozyten der Blutgruppe A (daher der Name des Rezeptors A_{hel}), sondern auch mit vielen anderen Glykoproteinen und Glykolipoiden verschiedenster Herkunft reagiert, die endständig α - oder β -glykosidisch gebundenes N-Acetyl-D-Galaktosamin enthalten²⁾. Dieses kommt in vielen solcher Substanzen erst nach Abspaltung der Neuraminsäure (NS) zum Vorschein und wird dann serologisch durch Anti- A_{hel} faßbar.

Die nach enzymatischer Abtrennung der NS von Erythrozyten verschiedener Herkunft de novo oder vermehrt auftretenden Kryptantigene haben wir Friedenreich-Antigene genannt³⁾. Da Erythrozytenmucoide vom Menschen (Blutgruppe 0) und menschliche Erythrozyten der Blutgruppe 0 und B nach enzymatischer Entfernung der NS stark mit Anti- A_{hel} reagierten, prüften wir nun, in Ergänzung der Untersuchungen von PROKOP und RACKWITZ⁴⁾, einige tierische Erythrozyten nach Neuraminidase-Behandlung (RDE, Behring-Werke). Zur Kontrolle wurden die Zellen auch noch mit einer Protease (Pronase, CALBIOCHEM) behandelt sowie menschliche Blutkörperchen hinzugezogen. Das Ergebnis ist in der Tabelle zusammengestellt.

Aus ihr ist ersichtlich, daß es sich bei A_{hel} um ein neues Friedenreich-Antigen handelt, wenn man die Blutzellen von Mensch (0 und B), Schwein, Ratte und Pferd betrachtet. Bei allen anderen Zellen muß man jedoch annehmen, daß A_{hel} nicht (?) oder nicht ausschließlich als Friedenreich-Antigen vorliegt, da es auch nach Behandlung mit einer Protease, oft sogar stark vermehrt, zugänglich wird. Es wäre in diesen Fällen