spots which occurred on chromatograms, especially those developed in isopropanol-ammonia-water. When eluted from a chromatogram and rechromatographed, S II and S III were stable, but S I was converted to S II during chromatography.

No evidence has so far been obtained that any of the unknown substances is a phosphorylated derivative of choline. With Dragendorff reagent, phosphoryl choline gives a red colour, as do acetyl choline and CCC (as well as other choline derivatives substituted at the hydroxyl position), while the unknown substances all give the violet colour characteristic of choline itself. The ammoniummolybdate-perchloric acid reagent for phosphoric acid esters gives no reaction with the unknowns.

Details of this and of further work will be published elsewhere.

Zusammenfassung. Im Hinblick auf die Untersuchung der Wirkung von Chlorcholinchlorid im Stoffwechsel der Quartärammoniumverbindungen in Pflanzen wurden deren natürlich vorhandene Substanzen in wässrigen Extrakten von Tomatenpflanzen papierchromatographisch in vier Lösungsmitteln untersucht.

In den Extrakten überwog eine Substanz, die sich von Cholin chromatographisch unterscheidet, die aber dieselbe Farbreaktion mit einem modifizierten Dragendorffschen Reagens gibt. Während der Papierelektrophorese bei pH 6 wird diese Substanz in zwei andere umgewandelt. Eine von diesen entspricht chromatographisch Cholin. Keine von den unbekannten Substanzen aber scheint ein phosphoryliertes Derivat von Cholin zu sein.

H. H. Mayr and R. G. Paxton[10]

Biologische Forschungsabteilung der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz (Austria), June 18, 1962.

[10] Present address: Department of Botany, Royal Holloway College, Egham (Surrey, England).

Erycanosid, ein neues Herzglycosid aus *Erysimum canescens* Roth

Im Laufe der Isolierung von Helveticosid und Erysimosid aus den oberirdischen Teilen von *Erysimum canescens* Roth durch Gegenstromverteilung[1] erhielten wir aus den polaren Anteilen vier weitere, vermutlich neue, kristallisierte Herzglycoside. Im System Toluol-*n*-Butanol-Wasser (1:9:10) sind diese durch die R_f-Werte 0,76, 0,62, 0,59 und 0,50 charakterisiert.

Das Glycosid mit Rf-Wert 0,76 wurde Erycanosid genannt; Smp. 249–253° (Isopropanol-Äther); $[\alpha]_D^{23} = + 50{,}4 \pm 2°$ (c = 1,0 in Methanol). Erycanosid ($C_{35}H_{52}O_{15}$ (712,76): Ber. C 58,96, H 7,35%; gef. C 58,87, H 7,40%) zeigte im UV-Absorptionsspektrum neben dem Absorptionsmaximum des Butenolid-Ringes bei 217 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}20$) ein zweites Maximum bei 302 mμ ($\log \varepsilon = 1{,}50$). Erycanosid bildet eine krist. Hexa-*O*-acetyl-Verbindung ($C_{47}H_{64}O_{21}$ (965,15): Ber. C 58,50, H 6,71%; gef. C 58,92, H 6,74%) Smp. 234–237° (Aceton-Äther); $[\alpha]_D^{27} = + 31{,}50 \pm 2°$ (c = 1,0 in Chloroform).

Die saure Hydrolyse von Erycanosid mit 0,1 *n* H_2SO_4 gab als Aglukon Strophanthidin (identifiziert durch IR-Spektrum, Papierchromatogramm, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt). Aus den wasserlöslichen Anteilen der Hydrolyse wurde durch Chromatographie an Kohle[2] 2-Desoxycellobiose[3] isoliert; $C_{12}H_{22}O_{10}$ (326,18). Ber. C 44,15, H 6,80%; gef. C 44,89, H 7,01%; Smp. 206–214° (Aceton-Äther); $[\alpha]_D^{25} = + 30{,}9 \pm 2°$ (c = 1,9 in Pyridin nach 48 h).

Nach Acetylierung der Biose wurde das krist. Hexa-*O*-acetylderivat[4] erhalten, $C_{24}H_{34}O_{16}$ (578,51). Ber. C 49,86, H 5,94%; gef. C 50,57, H 5,94%; Smp. 194–198° (Aceton-Äther); $[\alpha]_D^{23} = - 15{,}8 \pm 2°$ (c = 1,0 in Chloroform). Die saure Hydrolyse der Biose unter energischen Bedingungen[5] lieferte 2-Desoxyglucose und Glucose, die durch Papierchromatographie nachgewiesen wurden[6].

Erycanosid kommt somit die Konstitution Strophanthidin-β-2-desoxy-*D*-glucosido-glucosid zu.

Summary. By application of the counter-current method on extracts of *Erysimum canescens* Roth, four new crystalline glycosides have been isolated besides of Helveticoside and Erysimoside. The structure of one of them, named Erycanoside, has been determined as Strophanthidin-β-2-desoxy-*D*-glucosido-glucoside.

Š. Bauer, O. Bauerová, L. Masler und D. Šikl

Abteilung für Biochemie der Saccharide des Chemischen Institutes der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava (Tschechoslowakei), 27. Juli 1962.

[1] Š. Bauer, Š. Országh, O. Bauerová, J. Mokrý, L. Masler, D. Šikl und J. Tomko, Planta Medica *8*, 145 (1960).
[2] W. J. Whelan und P. J. P. Roberts, J. chem. Soc. *1953*, 1298.
[3] M. Bergmann und W. Breuers, Liebigs Ann. *470*, 38 (1929).
[4] A. M. Gachokidze, Ž. obšč. chim. *16*, 1914 (1946).
[5] H. Kiliani, Ber. dtsch. chem. Ges. *63*, 2866 (1930).
[6] Wir danken Herrn Prof. Dr. T. Reichstein, Institut für organische Chemie der Universität Basel, und Herrn Dr. J. Sicher, Institut für organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, für die Überlassung von Vergleichsproben von 2-Desoxyglucose. – Die UV-Spektren und Elementaranalysen wurden in der Abteilung für physikalische und analytische Chemie unseres Institutes durchgeführt.

The Microbiological Dehydrogenation of 16β-Methyl-5α-Dehydrocortisone

A recent communication from our laboratories[1] reported the synthesis of 16β-methylprednisone, starting from hecogenin and involving about 15 steps. In continuation of this work an attempt was made to substitute the chemical introduction of the double bonds in the positions 1 and 4 of the A ring by microbiological dehydrogenation. A number of reports have been published on similar conversions of 3-oxy pregnanes and androstanes into their corresponding $\Delta_{1,4}$ derivatives using fermentations with fungi[2], actinomycetes[3], and bacteria[4].

[1] G. G. Nathansohn, G. Winters, and E. Testa, Exper. *17*, 448 (1961).
[2] E. Vischer and A. Wettstein, Exper. *9*, 371 (1953).
[3] T. H. Stoudt, W. J. Mc Aleer, M. A. Kozlowski, and V. Marlatt, Arch. Biochem. Biophys. *74*, 280 (1958).
[4] H. R. Levy and P. Talalay, J. Amer. chem. Soc. *79*, 2658 (1957).