

Zusammenfassung.

Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-talosid- $<1,5>$ mit Raney-Nickel in Methanol lieferte als Hauptprodukt 3-Desoxy- α -methyl-D-idosid- $<1,5>$, das nach Reinigung über die krystallisierte Benzalverbindung zur sirupösen freien 3-Desoxy-D-idose (= 3-Desoxy-D-talose) hydrolysiert wurde. Analoge Druckhydrierung von 4,6-Benzal-2,3-anhydro- α -methyl-D-gulosid gab in mässiger Ausbeute 3-Desoxy- α -methyl-D-gulosid- $<1,5>$, das krystallisiert erhalten werden konnte. Hydrolyse lieferte die sirupöse freie 3-Desoxy-D-gulose (= 3-Desoxy-D-galactose). Damit sind alle 4 theoretisch möglichen 3-Desoxy-hexosen der D-Reihe bekannt geworden.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

220. Evonosid, ein krystallisiertes, herzwirksames Glykosid aus *Evonymus europaea* L., II. Mitteilung.

Glykoside und Aglykone, 38. Mitteilung¹⁾

von F. Šantavy und T. Reichstein.

(28. VIII. 48.)

Kürzlich wurde über die Isolierung und Untersuchung eines krystallisierten, herzwirksamen Glykosids aus den Samen des Pfaffenbüschels *Evonymus europaea* L. berichtet²⁾. — Die Isolierung wurde in diesem Jahr (1947) mit frisch gesammeltem Material wiederholt, wobei noch einige Ergebnisse erzielt wurden, über die hier berichtet wird.

Die frisch von der roten Kapsel befreiten Samen enthalten ca. 30—40% Wasser und müssen rasch getrocknet werden, um Schimmelbildung zu vermeiden. Die ähnlich wie früher durchgeführte Aufarbeitung von ca. 5,7 kg trockenen Samen gab 2,2 kg entfettetes Material, wobei festgestellt wurde, dass die ätherlöslichen Anteile etwas Alkaloide enthalten, über die später berichtet wird. Durch eine wenig modifizierte Aufarbeitung konnten aus den genannten 2,2 kg entfetteter Droge bereits nach einmaliger Chromatographie etwa 1,1 g krystallisiertes Evonosid-acetat (II) erhalten werden; Verseifung gab wieder das freie Evonosid (I).

Auch die enzymatische Spaltung des Evonosids mit Strophanthobiase wurde wiederholt. Bei Anwendung von nicht zuviel Enzym zeigte es sich, dass ausser dem beschriebenen Evomonosid (V), für

¹⁾ 37. Mitt. H. Helfenberger, T. Reichstein, Helv. **31**, 1645 (1948).

²⁾ A. Meyrat, T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. **23**, 135 (1948).

das früher die Formel $C_{29}H_{44}O_9$ abgeleitet wurde, auch noch ein weiterer krystallisierter Stoff gebildet wird, dessen Analysen auf die Formel $C_{35}H_{54}O_{14}$ passten und den wir daher Evobiosid (III) nennen. Sein Acetat liess sich bisher nicht krystallisieren. Evobiosid (III) unterscheidet sich vom Evonosid (I) durch eine merklich geringere Wasserlöslichkeit, so dass es sich aus Wasser krystallisieren lässt. Die Analyse der aus Wasser abgeschiedenen Krystalle passte auf ein Dihydrat. Es scheint somit, dass die 2 Glucosereste des Evonosids vom Enzym nacheinander abgespalten werden. Ausserdem ist die Isolierung des Biosids ein guter zusätzlicher Beweis für die Triglykosidnatur des Evonosids. Zum Unterschied von III gab das Evomonosid (V) ein Acetat VI, das sich krystallisieren liess. Die Analysen dieses Acetats gaben überraschenderweise Werte, die nur verständlich sind, wenn man annimmt, dass dem Evomonosid nicht wie früher angenommen die Formel $C_{29}H_{44}O_9$, sondern $C_{29}H_{44}O_8$ zukommt. Dann müssten auch I und III ein Sauerstoffatom weniger als bisher vermutet und dafür eventuell 1 Mol Krystallwasser fest gebunden enthalten. Der Widerspruch mit den früheren Resultaten wird erst gelöst werden können, wenn neues Material vorliegt.

Im enzymatisch abgespaltenen Zucker wurde durch Überführung in krystallisiertes α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ eindeutig D-Glucose nachgewiesen.

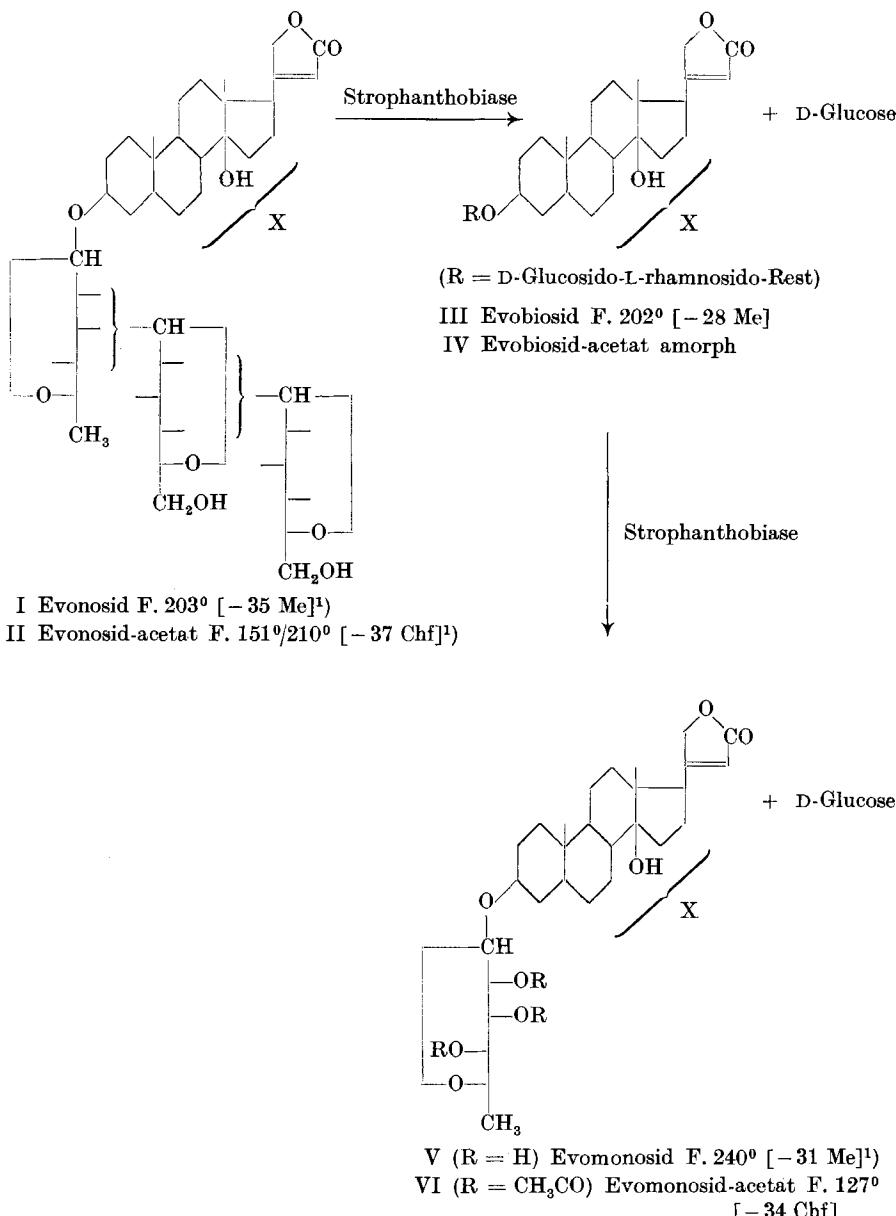
Wenn man annimmt, dass das bisher noch nicht bekannte Aglykon des Evonosids, das wir vorläufig „Evonogenin“ nennen und das die Formel $C_{23}H_{34}O_{4-5}$ besitzen sollte, dem bekannten digitaloiden Typus angehört, wofür das Ultraviolett-Absorptionsspektrum spricht, so lässt sich die Spaltung wie folgt formulieren, wobei die Anwesenheit der durch die Klammer angedeuteten HO-Gruppe unsicher ist.

Von Interesse war es noch, die biologische Wirksamkeit des Evomonosids (V) zu ermitteln. Herr Dr. K. K. Chen hatte die Freundlichkeit, das Präparat an der Katze zu prüfen¹⁾. Er fand als geometrisches Mittel der letalen Dosis $0,2784 \pm 0,0148$ mg/kg. Der Stoff ist somit etwa 3mal stärker wirksam als Evonosid. Es ist bekannt, dass Vermehrung der Zuckerreste die Wirksamkeit der Glycoside im allgemeinen herabsetzt.

Aus den mit Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelten wässrigen Anteilen liess sich Dulcitol isolieren. Ferner konnte darin die Anwesenheit reichlicher Mengen von D-Glucose (oder eines verwandten Zuckers) durch Bildung von D-Glucosazon nachgewiesen werden.

Der eine von uns (F. S.) dankt dem Schulministerium der Tschechoslowakischen Republik für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte.

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis, bestens für die Ausführung dieser Bestimmung. Er wird über seine Resultate noch an anderer Stelle berichten.



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, Me = Methanol.

¹⁾ Vgl. A. Meyrat, T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. **23**, 135 (1948).

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 5^{\circ}$. „Schweinchen“ bedeutet, dass die unmittelbar vor der Verbrennung getrocknete Substanz im Schweinchen eingewogen wurde.

Die im Herbst 1947 gesammelten Früchte wurden mit einem warmen Luftstrom bei ca. 35° getrocknet und die Samen anschliessend von den roten Kapseln befreit. Die frischen Samen wurden wie oben in dünner Schicht getrocknet und verloren dabei noch 30–40% Wasser. Sie wurden anschliessend bis zur Verarbeitung in Gläsern mit einigen cm^3 Chloroform aufbewahrt.

5,7 kg trockene Samen wurden in der Fleischhaakmaschine grob gemahlen und wie früher beschrieben mit Petroläther entfettet (4 mal je 8 Liter), wobei 2,34 kg orangerotes Öl resultierten¹⁾. Das gelbe Drogenpulver wurde nun fein gemahlen und 5 mal mit je 8 Liter Äther extrahiert, wobei 0,52 kg orangefarbenes Öl erhalten wurden (Gewinnung von Alkaloid daraus siehe unten). Der hellbraune Drogenrückstand wog nach dem Trocknen 2,6 kg. Er wurde 3 mal mit je 10 Liter Methanol 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, jedesmal scharf abgenutscht und anschliessend noch 3 mal mit je 10 Liter Methanol ausgekocht. Der Rückstand war hierauf nicht mehr bitter und wurde verworfen. Die vereinigten Auszüge wurden im Vakuum bei 40° Badtemperatur stark eingeengt, mit 2 Liter Wasser versetzt und auf 2,6 Liter eingedampft. Die braune Lösung wurde 3 mal mit je 2 Liter Äther ausgeschüttelt. Die gelben Ätherauszüge wurden mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft und hinterliessen 27,3 g Rückstand (Ätherauszug).

Die wässrige Lösung wurde mit 1,3 Liter Methanol verdünnt, mit frisch aus 500 g Bleiacetat-trihydrat und der berechneten Menge verdünnter NaOH bereitetem und gründlichst mit dest. Wasser gewaschenem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ versetzt, 5 Minuten kräftig geschüttelt und durch eine Schicht Kieselgur („Hyflo-Supercel“) abgenutscht und mehrmals mit verdünntem Methanol nachgewaschen. Das neutrale Filtrat gab hierauf mit basischem Bleiacetat (Bleissig) keine Fällung mehr. Es wurde mit wenig verdünnter H_2SO_4 bis zur eben merklich lackmussauren Reaktion versetzt und im Vakuum bei $30-40^{\circ}$ Badtemperatur auf 650 cm^3 eingeengt. Dann wurde 6 mal mit je 2 Liter Chloroform und anschliessend 6 mal mit je 2 Liter Chloroform-Äthanol-Gemisch (2 : 1 Vol.) ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten der Reihe nach Scheidetrichter mit je 100 cm^3 Wasser, 2-n. Sodalösung²⁾ und Wasser, wo sie nochmals durchgeschüttelt wurden. Trocknen über Na_2SO_4 sowie Eindampfen bei 40° gab 1,2 g Chloroformauszug, sowie 9,7 g rohes Glykosidgemisch (Chloroform-Alkohol-(2 : 1)-Auszüge).

Die verbliebene wässrige Lösung war braun und schmeckte rein süß. Eindampfen im Vakuum gab 269 g Rückstand.

Isolierung von Dulcit.

Die 269 g wasserlöslicher Rückstand wurden in wenig heißem Wasser gelöst und unter energischem Schütteln langsam mit absolutem Alkohol versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entstand. Diese wurde einige Stunden absitzen gelassen und die klare Lösung abgegossen. Nach zweiwöchigem Stehen hatte sich aus der letzteren eine reichliche Menge farbloser Krystalle abgeschieden. Sie wurden abgenutscht, mit 80-proz. Alkohol, absolutem Alkohol, Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute 5 g Krystalle, Smp. 188–189°; authentischer Dulcit und die Mischprobe schmolzen gleich.

¹⁾ Bei längerem Stehen scheidet sich daraus ein Farbstoff in orangefarbenen Kristalldrusen ab.

²⁾ Das Waschen mit Sodalösung soll möglichst rasch und bei tiefer Temperatur durchgeführt werden.

Nachweis von D-Glucose (oder analogem Zucker) als Osazon.

5 cm³ der alkoholischen Lösung (Dulcit-Mutterlauge) wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 5 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Eisessig und 1 cm³ Phenylhydrazin 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die ausgefallenen, gelben Krystalle wurden mit 1-proz. Essigsäure, 50-proz. Äthanol und Äther gewaschen. Umkristallisieren aus Alkohol gab hellgelbe Nadeln, Smp. 210—212°; D-Glucosazon und Mischprobe schmolzen ebenso.

Isolierung des rohen Alkaloids.

100 cm³ Ätherextrakt (orangegegelbes Öl aus ca. 1,1 kg Samen) wurden mit 300 cm³ Äther verdünnt, mehrmals mit je 50 cm³ 2-n. HCl, dann 2 mal mit Wasser gewaschen. Die Auszüge passierten noch 2 Scheidetrichter mit Äther, wo man sie nochmals durchschüttelte. Dann wurden sie mit Na₂CO₃ bis zur eben alkalischen Reaktion versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Trocknen und Eindampfen gab 0,35 g fast farblosen, amorphen Rückstand, der Stickstoff enthielt und mit Mayer's Reagens eine starke Fällung gab.

Aus der ursprünglichen, mit verdünnter HCl und Wasser gewaschenen Ätherlösung schied sich beim Stehen ein halbkristalliner Niederschlag ab, der durch Zusatz von Petroläther vermehrt werden konnte. Abnutzen und Nachwaschen mit Äther-Petroläther (1 : 1) gab eine hellgelbe, halbkristalline Masse, Smp. 230—250°. Auch dieses Produkt enthielt noch Stickstoff.

Isolierung von Evonosid-acetat.

Die 9,7 g des Chloroform-Alkohol-(2 : 1)-Auszuges wurden in 70 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 40 cm³ Acetanhydrid versetzt und 3 Tage bei 20° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Chloroform-Äther (1 : 3) gelöst, mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wog 11,2 g. Er wurde in 2 Portionen wie folgt an Al₂O₃ chromatographiert:

5 g Acetat wurden in 400 cm³ absolutem Benzol gelöst, durch eine mit absolutem Benzol bereitete Säule aus 130 g alkalifreiem Al₂O₃ filtriert und mit je 400 cm³ der in der Tabelle genannten Lösungsmittel nachgewaschen.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	bitterer Geschmack	Legal-probe
1	Benzol	—	—
2	Benzol-Äther (1 : 1)	—	—
3—5	Äther	—	—
6—9	Äther-Chloroform (19 : 1) . . .	—	—
10	„ „ (9 : 1) . . .	—	—
11	„ „ (4 : 1) . . .	—	—
12—14	„ „ (1 : 1) . . .	—	—
15—16	Chloroform	+	+++
17—18	„	+	++
19	Chloroform-Methanol (99 : 1) .	+	+
20	„ „ (49 : 1) .	+	+
21	„ „ (24 : 1) .	+	+
22	„ „ (12 : 1) .	+	±
23	„ „ (5 : 1) .	±	±
24	„ „ (7 : 3) .	±	±
25	„ „ (2 : 3) .	±	±

Die weiteren 6,2 g Acetat wurden ganz analog an 150 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Fraktionen 15—16 der ersten und die analogen Fraktionen der zweiten Chromatographie krystallisierten aus wenig Methanol bei -10° nach Impfen reichlich. Abnutzen, Waschen mit kaltem Methanol-Äther gab total 1,3 g Rohkrystalle vom Smp. 201—208 $^\circ$. Die Mutterlaugen, sowie die benachbarten Fraktionen (Nr. 13—21) aus beiden Chromatographien, total 5,7 g, wurden für spätere erneute Chromatographie verwendet. Die Rohkrystalle gaben nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Methanol-Äther 0,970 g reines Material vom Smp. 212—215 $^\circ$.

Die wie früher beschrieben durchgeführte Verseifung von 860 mg Evonosid-acetat gab 590 mg umkristallisiertes Evonosid-tetrahydrat vom Smp. 203—206 $^\circ$, sowie 75 mg Mutterlaugen.

Enzymatische Spaltung.

550 mg Evonosid-tetrahydrat vom Smp. 203—206 $^\circ$ wurden in 50 cm 3 dest. Wasser gelöst, mit 250 mg Strophanthobiaspräparat¹⁾ aus Strophanthus-kombé-Samen und 0,5 cm 3 Toluol versetzt und nach gründlichem Durchmischen 3 Tage bei 37 $^\circ$ und anschliessend 2 Tage bei 18 $^\circ$ stehen gelassen. Dann wurde mit 330 cm 3 absolutem Alkohol, 100 cm 3 Aceton und 100 cm 3 Äther versetzt, nach kräftigem Durchschütteln das ausgeflockte Enzym abfiltriert und mehrmals mit Alkohol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf 25 cm 3 eingeengt und 5 mal mit je 70 cm 3 Chloroform ausgeschüttelt. Die 2 mal mit wenig Wasser, 1 mal mit Sodalösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Chloroformlösungen hinterliessen beim Eindampfen 130 mg Rückstand (rohes Evomonosid).

Die wässrige Phase und die ersten Waschwässer wurden im Vakuum auf 5 cm 3 eingeengt und 9 mal mit je 50 cm 3 Chloroform-Alkohol (2 : 1) ausgeschüttelt. Die wie oben behandelten Auszüge gaben beim Eindampfen 260 mg Rückstand (rohes Di- und Triglykosidgemisch). Die nunmehr verbliebene wässrige Phase diente zum Nachweis der Glucose (vgl. weiter unten). Die 260 mg rohes Di- und Triglykosidgemisch wurden in wenig Methanol gelöst, mit 1 cm 3 Wasser versetzt und im Vakuum von Methanol befreit. Nach kurzem Stehen schieden sich Krystalle ab. Sie wurden abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und nochmals analog aus Methanol-Wasser durch Einengen krystallisiert. Ausbeute 31 mg reines Evobiosid, Smp. 202—206 $^\circ$.

Die wässrigeren Mutterlaugen des kryst. Diglykosids (230 mg) wurden mit 20 cm 3 Wasser, 230 mg Strophanthobiaspräparat und 0,2 cm 3 Toluol nochmals 5 Tage bei 38 $^\circ$ stehen gelassen. Aufarbeitung wie oben gab 104 mg Chloroform-Auszug (rohes Evomonosid), sowie 120 mg Chloroform-Alkohol-(2 : 1)-Auszug. Der letztere wurde noch wie folgt getrennt: Die 120 mg Material wurden in 1 cm 3 Alkohol gelöst, mit 5 cm 3 Wasser versetzt und die Lösung 5 mal mit je 20 cm 3 Chloroform-Äthanol-Gemisch (9 : 1), dann noch 5 mal mit je 20 cm 3 Chloroform-Äthanol-Gemisch (5 : 1) ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten der Reihe nach noch einen zweiten Scheide-trichter mit 3 cm 3 Wasser, in dem sie nochmals geschüttelt wurden.

Die über Na_2SO_4 getrockneten (9 : 1)-Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 57,5 mg Rückstand, der aus wenig Methanol-Wasser durch Wegdampfen des Methanols im Vakuum 51 mg krystallisiertes Evobiosid als farblose, harte Körnchen vom Smp. 198—200 $^\circ$ lieferte. Die analog behandelten (5 : 1)-Auszüge lieferten 55 mg Rückstand, aus dem sich mit wenig Wasser nur sehr wenig Krystalle isolieren liessen.

Auch die mit Chloroform-Alkohol (2 : 1) fertig ausgeschüttelte wässrige Phase der zweiten enzymatischen Spaltung diente zur Isolierung des Zuckers (siehe unten).

Isolierung des Evomonosids.

Die 234 mg rohe Chloroformauszüge aus beiden Spaltungen gaben aus wenig Methanol 95 mg Krystalle, Smp. 238—242 $^\circ$. Die Mutterlaugen (140 mg) wurden an 5 g

¹⁾ Nach den Angaben von W. A. Jacobs, A. Hoffmann, J. Biol. Chem. **69**, 153 (1926), aber aus den Samen von Strophanthus kombé bereitet; vgl. J. Schmutz, T. Reichstein, Pharmac. acta Helv. **22**, 359 (1947).

neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chloroform-Methanol (30—60% Methanolgehalt) eluierbaren Anteile gaben noch 62 mg Krystalle, die etwas tiefer schmolzen.

Evomonosid-acetat.

62 mg kryst. Evomonosid wurden in 1,5 cm³ absolutem Pyridin und 1 cm³ Acetanhydrid 48 Stunden bei 38° stehen gelassen. Im Vakuum eingedampft, Rückstand in Äther gelöst, mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Rückstand (86 mg) gab nach 2-tägigem Stehen mit sehr wenig Methanol bei —10° Krystalle. Umkrystallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther lieferte farblose Nadeln; sie wurden mit Äther-Petroläther (1 : 1) gewaschen. Smp. 125—127°; $[\alpha]_D^{18} = -33,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,194$ in Chloroform).

12,060 mg Subst. zu 1,0094 cm ³ ; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{18} = -0,405^\circ \pm 0,02^\circ$
3,760 mg Subst. 1 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet gaben 0,082 mg Gew.-Verlust (F.W.)
3,690 mg Subst. 4 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet, im Schweinchen eingewogen gaben 0,086 mg Gew.-Verlust (E.T.H.)
3,678 mg Subst. (Tr. 100°) gaben 8,70 mg CO_2 und 2,55 mg H_2O (F.W.)
3,604 mg Subst. (Tr. 100°) gaben 8,556 mg CO_2 und 2,504 mg H_2O (E.T.H.)
Triacetat $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$, H_2O (664,77) Ber. H_2O 2,72%
Tetraacetat $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$, H_2O (706,81) „ „ 2,55%
Gef. „ 2,18; 2,34%
Triacetat $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$ (646,75) Ber. C 64,99 H 7,79%
Tetraacetat $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{12}$ (688,79) „ „ 64,51 „ 7,61%
Gef. „ 64,55; 64,79 „ 7,76; 7,77%

Evobiosid.

Das Diglykosid krystallisierte aus wenig Wasser in farblosen, harten Körnchen vom Smp. ca. 202—206°, je nach Erhitzungsgeschwindigkeit etwas verschieden. Eventuell beigemengtes Evonosid bleibt beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge. Die Mischprobe mit Evonosid schmolz bei 195—198°, gab also nur eine sehr undeutliche Depression.

Die spez. Drehung des 1 Stunde im Hochvakuum bei 80° getrockneten Präparates betrug $[\alpha]_D^{16} = -28,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,685$ in Methanol).

17,010 mg Subst. zu 1,0094 cm ³ ; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{18} = -0,475^\circ \pm 0,02^\circ$
Zur Analyse wurde das aus Wasser krystallisierte Präparat zunächst 12 Stunden über CaCl_2 ohne Vakuum getrocknet; es scheint dann ein Dihydrat vorzuliegen.
3,842 mg Subst. 3 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet gaben 0,170 mg Gew.-Verlust (E.T.H.)
3,672 mg Subst. (obige Trocknung) gaben 8,082 mg CO_2 und 2,575 mg H_2O
$\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{14}$, 2 H_2O (734,81) Ber. H_2O 4,89% Gef. „ 4,46%
$\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{O}_{14}$ (698,78) Ber. C 60,15 H 7,79% Gef. „ 60,06 „ 7,85%

Acetat. 24 mg krystallisiertes Diglykosid vom Smp. 202—206° wurden mit 1 cm³ absolutem Pyridin und 0,8 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 37° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 33 mg Rohprodukt, das bisher nicht krystallisierte.

Isolierung der D-Glucose aus enzymatischer Spaltung von Evonosid¹⁾.

Die mit Chloroform-Alkohol (2 : 1) erschöpfend ausgeschüttelten wässrigen Phasen der zwei enzymatischen Spaltungen aus total 550 mg Evonosid²⁾ wurden im Vakuum

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn J. von Euw durchgeführt.

²⁾ Es ist zu berücksichtigen, dass etwas Evonosid regeneriert wurde und ausserdem 31 mg reines Evobiosid aus erster Spaltung, sowie 120 mg rohes Biosid aus zweiter Spaltung abgetrennt wurden.

zum dünnen Sirup eingedampft, dieser mit viel Methanol versetzt und die von etwas flockigem Niederschlag abfiltrierte Lösung im Vakuum eingedampft und getrocknet. Der fast farblose, glasige Rückstand (280 mg) wurde mit 3 cm³ 1-proz. methanolischer Salzsäure 55 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde durch längeres Schütteln mit PbCO₃ vollständig neutralisiert, filtriert und das leicht braune Filtrat mit etwas Tierkohle, die vorher gründlich mit heissem Wasser und Methanol ausgekocht war, entfärbt. Nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum wurde in 1 cm³ Methanol aufgenommen und die leicht trübe Lösung durch nochmaliges Filtrieren mit einer Spur Kohle (Hartfilter) vollständig geklärt. Eindampfen und Trocknen im Vakuum gab 230 mg farblosen Rückstand. Er wurde in 0,1 cm³ Methanol gelöst und mit Aceton nicht ganz bis zur Trübung versetzt. Nach Impfen mit α -Methyl-D-glucosid trat sofort reichliche Abscheidung von Nadeln ein. Die abgenutzten, mit Methanol-Aceton, Aceton und Äther gewaschenen Krystalle wogen 57 mg und schmolzen bei 161—165°; sie wurden im Molekularkolben bei 0,01 mm und 180—200° sublimiert, wobei ein geringer dunkler Rückstand verblieb. Das Sublimat gab aus wenig Methanol farblose Nadeln, Smp. 164—166°; $[\alpha]_D^{17} = +155,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0665$ in Wasser).

10,672 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{17} = +1,66^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 1 Stunde im Hochvakuum bei 100° getrocknet und im Schweinchchen eingewogen.

2,818 mg Subst. gaben 4,432 mg CO₂ und 2,790 mg H₂O (E.T.H.)

C ₇ H ₁₄ O ₆ (194,18)	Ber. C 43,29 H 7,27%
Gef. „	42,92 „ 7,11%

Authentisches α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$, sowie die Mischprobe schmolzen genau gleich.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich (Leitung *W. Manser*) (E.T.H.), teils bei Herrn *F. Weiser*, Basel (*F.W.*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Isolierung des Evonosids aus den Samen von *Evonymus europaea* L. wurde in wenig abgeänderter Form wiederholt und die Ausbeute leicht verbessert.

Bei der enzymatischen Spaltung des Evonosids mit Strophanthobiase liess sich ausser dem früher beschriebenen Evomonosid C₂₉H₄₄O₈₋₉ auch noch ein Biosid in krystallisierter Form fassen, das wir Evobiosid nennen und dem wahrscheinlich die Bruttoformel C₃₅H₅₄O₁₃₋₁₄ zukommt.

Der bei der enzymatischen Spaltung abgespaltene Zucker ist oder enthält D-Glucose, was durch Überführung in das krystallisierte α -Methyl-D-glucosid- $\langle 1,5 \rangle$ bewiesen wurde.

Evomonosid zeigt starke Herzwirksamkeit und konnte durch ein krystallisiertes Acetat charakterisiert werden, dessen Analysen darauf hindeuten, dass Evonosid, Evobiosid und Evomonosid 1 Sauerstoffatom weniger enthalten als bisher angenommen wurde.