

151. Acovenosid C. Die Glykoside der Samen von *Acokanthera venenata* G. Don. Zweite Mitteilung¹⁾.

Glykoside und Aglykon: 76. Mitteilung²⁾

von K. Mohr und T. Reichstein.

(11. V. 51.)

Die Rinde³⁾ sowie die Samen¹⁾ von *Acokanthera venenata* G. Don. enthalten als Hauptglykosid Acovenosid A. Aus den Samen konnte daneben noch eine kleine Menge Acovenosid B isoliert werden. Wie früher erwähnt¹⁾, enthalten die Samen ausserdem noch eine erhebliche Menge relativ leicht wasserlöslicher Glykoside, von denen ein Teil aus Wasser mit Chloroform-Alkohol-(4:1)-Gemisch⁴⁾, ein weiterer Teil erst mit Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch⁴⁾⁵⁾ ausschüttelbar war. Aus 3,45 kg Samen erhielten wir damals

32,5 g (= 0,94%) Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt und

95,0 g (= 2,75%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Wir haben jetzt beide Teile einer orientierenden Prüfung unterzogen. Da aus dem Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt direkt keine Kristalle erhalten werden konnten, haben wir einen Teil (7,3 g) acetyliert. Das rohe Acetatgemisch (9,5 g) gab aus Aceton-Äther 0,73 g Kristalle, die aber unscharf schmolzen und auch nach Chromatographie keine einheitlichen Produkte gaben. Dieser Teil wurde noch nicht weiter untersucht.

Auch der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gab direkt keine Kristalle. Wir haben auch hier zunächst einen Teil (10 g) acetyliert und das rohe Acetatgemisch (13,0 g) chromatographisch getrennt, worauf sich aus der Hauptfraktion ein krist. Acetat vom Smp. 234–236° isolieren liess, das wir Acovenosid-C-acetat nennen. Aus den schwerer eluierbaren Anteilen liessen sich noch kleine Mengen von 2 Kristallisaten isolieren, die wir als Nebenprodukt 1 und Nebenprodukt 2 bezeichnen. Ersteres ist wahrscheinlich ein Gemisch, es schmolz bei 208–244° und wurde nicht weiter untersucht. Nebenprodukt 2 ist höchst wahrscheinlich identisch mit einem Glykosid-acetat, das in grösserer Menge aus den Samen von *Acokanthera longiflora* Stapf und *Acokanthera Friesiorum* Markgr. erhalten wurde⁶⁾ und das wir

¹⁾ Erste Mitteilung: J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **33**, 485 (1950).

²⁾ 75. Mitteilung: Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **34**, 1224 (1951).

³⁾ D. P. Veldsman, Journ. S. Afr. Vet. Med. Assn. **20**, 45 (1949); South African Industrial Chemist **1949**, 144, 172, 217.

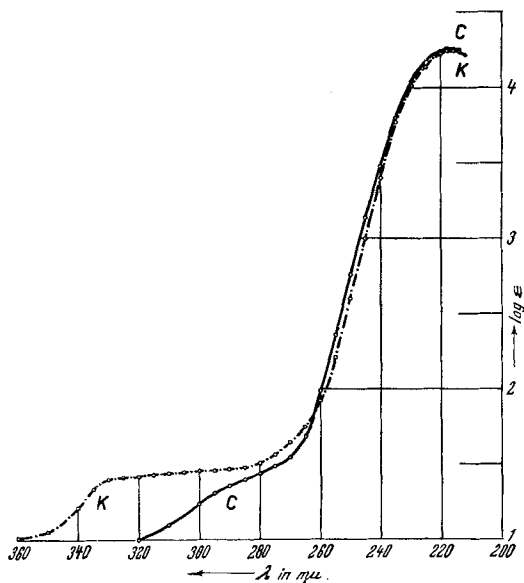
⁴⁾ Verhältnis der Volumteile.

⁵⁾ Von A. Stoll, J. Renz & W. Kreis, Helv. **20**, 1484 (1937), zum Ausschütteln leicht wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

⁶⁾ Siehe spätere Mitteilungen.

Acolongiflorosid-K-acetat nennen. Nach Vorliegen von Impfkristallen konnte Acovenosid-C-acetat aus dem rohen Acetylierungsgemisch auch ohne Chromatographie durch direkte Kristallisation abgetrennt werden. Aus 54,4 g rohem Acetat (aus 40 g Extrakt, entsprechend 1,45 kg Samen) wurden 18,4 g farblose Kristalle vom Smp. 229–238° erhalten.

Verseifung des Acovenosid-C-acetats mit KHCO_3 in wässrigem Methanol gab das freie Acovenosid C, das sich aus Methanol-Aceton als farbloses Pulver ohne erkennbare Kristallform abschied. Dieses Glykosid liess sich mit Strophanthobiase aus Strophanthus kombé relativ glatt in D-Glucose und ein Monoglykosid spalten, das sich als identisch mit Acovenosid A erwies. Die Analysen, Spektren sowie die Ausbeuten bei der enzymatischen Spaltung sprechen dafür, dass Acovenosid C aus 1 Mol Acovenosid A und 2 Mol D-Glucose besteht, dass ihm somit die Formel $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_{19}$ mit einer Methoxylgruppe zukommt. Beim Acetat dürfte es sich wahrscheinlich um ein Octacetat $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{O}_{27}$ handeln. Es enthält genau wie Acovenosid-A-acetat noch mindestens eine nicht acetylierte sekundäre HO-Gruppe, denn durch milde Dehydrierung wird es oxydiert, wobei ein Neutralstoff entsteht,



Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

Kurve C = Acovenosid-C-acetat, Maximum bei 217 mμ, $\log \epsilon = 4,25$ berechnet auf $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{O}_{27}$ (1211,24).

Kurve K = Nebenprodukt 2, Maximum bei 217 mμ, $\log \epsilon = 4,24$ berechnet auf $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{O}_{18}$ (836,86).

¹⁾ Aufgenommen von Herrn P. Zoller, Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel, mit einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer Modell DU.

der allerdings bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Die aus 40 g Extrakt (= 1,45 kg Samen) isolierten 18,4 g Acetat würden 13,45 g wasserfreiem Acovenosid C (= 0,83 %) der Samen entsprechen; da das Acetat aber ziemlich schwer und sehr langsam kristallisiert, ist wahrscheinlich nur ein Teil der wirklich im Acetatgemisch enthaltenen Menge zur Abscheidung gelangt. Auf jeden Fall stellt Acovenosid C eines der Hauptglykoside der Samen dar.

Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, die Wirksamkeit des Acovenosid C an der Katze zu prüfen¹⁾. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis fand er an 10 Tieren $0,2471 \pm 0,0160$ mg/kg. Der Stoff ist also bemerkenswerterweise fast ebenso wirksam wie Acovenosid A.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. im Hochvakuum bei 80° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes bemerkt, 5 Std. im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100°. „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Wasser, Ausschütteln mit Chloroform (oder Äther), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Acetylierung des Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extraktes. 7,3 g Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt (loc. cit.), entspr. 0,775 kg Samen, wurden mit 30 cm³ abs. Pyridin und 20 cm³ Acetanhydrid 16 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 9,5 g Acetatgemisch. Aus Aceton-Äther (1:5) kristallisierten 0,73 g farblose Nadeln, Smp. 194–216°. Aus Benzol umkristallisiert gaben diese grobe Nadeln mit Doppel-Smp. 222–225° \rightarrow 252°. Mit 84-proz. H_2SO_4 gaben die Kristalle keine Färbung.

Die aus Benzol erhaltenen Kristalle wurden mit der Benzolmutterlauge vereinigt und das Ganze (0,73 g) an 21 g alkalifreiem Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten 70 cm³ Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge	Habitus
1–7	Benzol mit 5–20% Chloroform	Spuren	
8–12	Benzol-Chloroform (1:1)	wenig	Nadeln, Smp. 175–238°
13–15	Chloroform	Hauptmenge	Nadeln, Smp. 204–240°
16–25	Chloroform-Methanol-Gemische von 2–50% Methanolgehalt	Spuren	

Die Fraktionen 13–15 gaben aus Chloroform-Äther 430 mg Nadeln vom Smp. 204–240°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Aceton lieferte Nadeln, Smp. 208–235°. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Isolierung von Acovenosid-C-acetat. a) *Erster Versuch (mit Chromatographie)*. 10 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (loc. cit.), entspr. 363 g Samen, wurden mit 45 cm³ abs. Pyridin und 30 cm³ Acetanhydrid 16 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 13,0 g Acetatgemisch als hellbraunen Schaum. Es wurde an 325 g alkalifreiem Al_2O_3 ²⁾

¹⁾ Wir möchten Herrn Dr. K. K. *Chen*, Indianapolis, auch hier für die Übermittlung seines Resultats bestens danken.

²⁾ Bereitet nach J. v. *Euw*, A. *Lardon* & T. *Reichstein*, *Helv.* **27**, 1292, Fussnote 2 (1944), aber reaktiviert bei 160°.

nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten für jede Fraktion 1 Liter der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge	Habitus
1—4	Benzol und Benzol-Chloroform bis zu 20% Chloroformgehalt	wenig	amorph und etwas krist. Schwefel
5	Benzol-Chloroform (1:1)	9,5 g	krist. langsam
6	Benzol-Chloroform (1:1)	0,9 g	amorph
7	Benzol-Chloroform (1:1)	0,08 g	amorph
8	Benzol-Chloroform (1:1)	0,10 g	amorph
9	Chloroform	1,53 g	gibt etwas Kristalle
10	Chloroform	wenig	gibt etwas Kristalle
11—14	Chloroform und Chloroform-Methanol bis 50%	wenig	amorph

Fraktion 5 gab nach mehrtägigem Stehen in Methanol-Äther (ca. 1:3) unter öfterem Kratzen und Aufwärmen allmählich einen Kristallbrei. Die abgenutzten Kristalle gaben nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 2,11 g Acovenosid-C-acetat vom Smp. 232—236°.

Fraktion 9 gab aus Aceton-Äther 120 mg farblose Nadeln (Nebenprodukt 1) vom Smp. 208—244°, aus Chloroform-Äther Smp. 204—250°. Dieses Gemisch wurde nicht weiter untersucht.

Fraktion 10 gab aus Aceton-Äther 13 mg farblose Nadeln (Nebenprodukt 2), Smp. 295—304° unter Zersetzung und Braunfärbung. $[\alpha]_D^{16} = -46,9^\circ \pm 6^\circ$ ($c = 1,172$ in Chloroform)¹⁾

11,832 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,55^\circ \pm 0,07^\circ$ ¹⁾

Acolongiflorosid-K-acetat (aus Samen von *Acokanthera longiflora*)²⁾ zeigte Smp. 294—302° (Zers., Braunfärbung) und $[\alpha]_D^{18} = -41,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,92085$ in Chloroform). Die Mischprobe mit Nebenprodukt 2 schmolz bei 294—302° (Zers.).

Ouabain-acetat zeigte unter gleichen Bedingungen Smp. 299—304° (Zers. ohne Färbung) und $[\alpha]_D^{16} = -43,8^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,004$ in Chloroform). Die Mischprobe mit Nebenprodukt 2 schmolz bei 280—292° (Zers.).

Nebenprodukt 2 zeigte positive, rote *Legal*-Reaktion. UV-Absorptionsspektrum siehe Kurve K. Mit 84-proz. H₂SO₄ gab es auch nach 40 Min. keine Färbung. Acolongiflorosid-K-acetat verhielt sich gleich, während Ouabain-acetat sich zunächst farblos löst und sich nach 5—10 Min. schwach braunlila, nach 15 Min. hellgrau und nach 20—40 Min. schwach grünlich färbt.

b) *Zweiter Versuch (ohne Chromatographie)*. 40 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden wie bei a) acetyliert und gaben 54,4 g rohes Acetatgemisch. Dieses wurde in ca. 50 cm³ Methanol gelöst, mit Äther nicht ganz bis zur Trübung versetzt, mit Acovenosid-C-acetat angeimpft und unter öfterem Schütteln 17 Tage gut verschlossen bei 18° stehen gelassen, wobei ein dicker Kristallbrei entstand. Es wurde abgenutzt, mit Methanol-Äther, dann mit Äther gewaschen. Ausbeute 18,4 g farbloses Kristallpulver, Smp. 229—238°.

Acovenosid-C-acetat. Die aus Versuch a) erhaltenen Kristalle wurden zur Analyse nochmals aus Benzol-Äther umkristallisiert. Smp. 234—236°; $[\alpha]_D^{16} = -51,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2078$ in Aceton)

¹⁾ Die Lösung opaleszierte leicht, so dass keine genauere Ablesung möglich war.

²⁾ Siehe spätere Mitteilung.

12,192 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,625^\circ \pm 0,02^\circ$
 4,358 mg Subst. gaben 9,100 mg CO₂ und 2,620 mg H₂O (OAB)
 3,387 mg Subst. gaben 7,14 mg CO₂ und 2,06 mg H₂O (S. W.)
 3,951 mg Subst. verbr. 1,161 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)
 4,133 mg Subst. verbr. 1,12 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (S. W.)
 C₅₈H₈₂O₂₇ (1211,24) Ber. C 57,51 H 6,82 —OCH₃ 2,56%
 Gef. „ 56,98; 57,53 „ 6,73; 6,81 „ 3,04; 2,80%

Die Mischprobe mit Acovenosid-A-acetat vom Smp. 232—236° schmolz bei 212—236°. Legal-Reaktion: positiv (rot). Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: zitronengelb, hellocker (1 Std.), hellgrauocker (3 Std.). Der Stoff ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer löslich in Methanol und sehr wenig löslich in Äther. Das UV.-Absorptionsspektrum ist im theoretischen Teil (Kurve C) wiedergegeben.

Dehydrierung mit CrO₃. 300 mg Acovenosid-C-acetat vom Smp. 234—236° (aus Versuch a)) wurden in 5 cm³ gegen CrO₃ beständigem Eisessig gelöst und mit 0,83 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (= 16,6 mg CrO₃) versetzt. Nach 2½ Std. bei 18° war das CrO₃ völlig verbraucht, worauf nochmals dieselbe Menge zugesetzt wurde. Nach weiteren 3 Std. war noch CrO₃ nachweisbar. Es wurden 0,5 cm³ Methanol zugegeben und 16 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 300 mg neutrales Rohprodukt, das nicht kristallisierte. Es wurde an 9 g Al₂O₃ chromatographiert, wobei fast die Gesamtmenge mit Benzol-Chloroform (1:1) eluiert wurde. Das Material war ein farbloses Glas und konnte bisher weder aus Methanol-Äther noch aus Aceton-Äther kristallisiert werden.

Acovenosid C. 5 g Acovenosid-C-acetat vom Smp. 229—238° (aus Versuch b)) wurden in 280 cm³ Methanol gelöst, mit der Lösung von 5 g KHCO₃ in 130 cm³ Wasser versetzt und 11 Tage bei 20° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum auf 50 cm³ eingengt und 7mal mit je 300 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Die über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 3,84 g rohes Acovenosid C. — Die oben verbliebene wässrige Phase wurde mit HCl bis zur eben lackmus-sauren Reaktion versetzt und noch zweimal mit je 350 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Diese Auszüge hinterliessen nach Trocknen und Eindampfen 106 mg Rückstand (= rohe Isoverbindung).

Die 3,84 g rohes Acovenosid C wurden zur Reinigung in Methanol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt, worauf sich das Glykosid allmählich als feines Pulver ausschied. Die Abscheidung wurde durch allmählichen Acetonzusatz möglichst vervollständigt. Dann wurde abgenutscht, mit Aceton, dann mit Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Smp. 188—190°; $[\alpha]_D^{19} = -63,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,079$ in Methanol).

10,900 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0,68^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. im Hochvakuum über P₂O₅ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Gewichtsverlust 8,49%.

3,342 mg Subst. gaben 7,18 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O (S. W.)

C₄₂H₆₆O₁₉ (884,95) Ber. C 58,12 H 7,52% Gef. C 58,62 H 7,81%

Legal-Reaktion: positiv (rotorange); Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: zitronengelb, hell olivbraun (1 Std.), hell braunlila (4 Std.), also wie Acovenosid A, nur schwächer. Der Stoff ist sehr leicht löslich in Methanol und in Wasser, praktisch unlöslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther. Die wässrige Lösung schmeckt stark bitter.

Enzymatischer Abbau von Acovenosid C. 0,5 g Acovenosid C wurden in wenig Methanol gelöst, mit 250 cm³ Wasser versetzt und das Methanol im Vakuum völlig entfernt. Dann wurden 0,5 g Strophanthobiase-Präparat aus Strophanthus kombé¹⁾, 2 Tropfen Eisessig und 5 cm³ Toluol zugegeben und 7 Tage bei 37° stehengelassen. Hierauf wurde in geräumigem Kolben im Vakuum bei 45° unter Zutropfen von wenig Octylalkohol auf 50 cm³ eingengt, mit 500 cm³ abs. Alkohol versetzt und das ausgefällte Enzym

¹⁾ Bereitet nach J. Schmutz & T. Reichstein, Pharm. acta Helv. **22**, 359 (1947).

durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde im Vakuum auf 40 cm³ eingengt und 6mal mit je 500 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Phase war hierauf nicht mehr bitter. Die mit wenig Wasser und Sodalösung gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformextrakte gaben beim Eindampfen 0,301 g Rückstand (rohes Acovenosid A).

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Phase wurde im Vakuum zum dicken Sirup eingedampft und dieser in Methanol aufgenommen. Unlösliche Flocken wurden durch Filtration entfernt. Die klare Methanollösung hinterliess nach dem Eindampfen im Vakuum 185 mg rohe D-Glucose¹⁾.

Theoretisch waren aus 0,5 g wasserfreiem Acovenosid C 0,312 g Acovenosid A und 0,202 g D-Glucose zu erwarten.

Nachweis des Acovenosids A aus enzymatischer Spaltung. Die 301 mg Chloroformextrakt aus enzymatischer Spaltung gaben aus Methanol langgestreckte, farblose Plättchen vom Smp. 222—224°.

Die Mischprobe mit authentischem Acovenosid A schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Acetat. 50 mg Acovenosid A aus enzymatischer Spaltung vom Smp. 218—222° wurden wie üblich acetyliert. Das Rohprodukt (52 mg) gab aus Aceton-Äther farblose Blättchen, Smp. 229—230°; $[\alpha]_D^{20} = -60,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1918$ in Aceton).

12,030 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,72^\circ \pm 0,02^\circ$

3,156 mg Subst. gaben 7,43 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O (*S. W.*)

C₃₄H₅₀O₁₁ (634,74) Ber. C 64,33 H 7,94% Gef. C 64,29 H 8,26%

Die Mischprobe mit authentischem Acovenosid-A-acetat schmolz bei 229—233°, auch die Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ war genau gleich: farblos (im ersten Moment), hell zitronengelb (nach 1 Min.), zitronengelb (nach 15 Min.), helloliv (1 Std.), hellgrau mit Grüntich (4 Std.).

Nachweis der D-Glucose aus enzymatischer Spaltung. 350 mg roher Zuckersirup (aus 1 g Acovenosid C mit Strophanthobiase erhalten) wurden in einigen Tropfen Wasser gelöst, mit der kochenden Lösung von 300 mg p-Nitrophenylhydrazin in 8 cm³ Alkohol versetzt und 20 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei der Alkohol weitgehend abdestillierte. Nach Abkühlen und Reiben setzte Kristallisation ein. Zweimaliges Umkristallisieren aus abs. Alkohol gab 198 mg gelbe Kristalle, Smp. 180—183°. Zur Analyse wurde 6 Std. im Hochvakuum über P₂O₅ bei 60° getrocknet.

3,930 mg Subst. gaben 6,618 mg CO₂ und 2,010 mg H₂O (OAB)

1,930 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N₂ (24°; 730 Torr) (OAB)

C₁₂H₁₇O₇N₃ (315,29) Ber. C 45,71 H 5,44 N 13,35%

Gef. „ 45,96 „ 5,72 „ 13,16%

Authentisches D-Glucose-p-nitrophenylhydrazon schmolz bei 188—190°, die Mischprobe bei 180—184°.

Freie D-Glucose. 120 mg Nitrophenylhydrazon vom Smp. 180—183° wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 6 cm³ Wasser, 12 mg Benzoesäure und 240 mg frisch destilliertem Benzaldehyd 2 Std. in CO₂-Atmosphäre auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen wurde zweimal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die hellgelbe wässrige Phase wurde im Vakuum von Ätherresten befreit und mit 10 mg frisch ausgekochter Kohle geschüttelt und filtriert. Das klare Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen und wenige Flocken durch Filtration entfernt. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuum 72 mg rohe D-Glucose. Aus Methanol (Impfen) wurden 28 mg Kristalle erhalten, Smp. 146—152°; $[\alpha]_D^{17} = +96,8^\circ \pm 3^\circ$ (nach 10 Min.) $\rightarrow +42,7^\circ \pm 3^\circ$ (nach 16 Std.).

¹⁾ Ein weiterer Ansatz mit 1 g Acovenosid C lieferte in gleicher Weise 669 mg rohes Acovenosid A (Chloroformextrakt) und 350 mg rohe D-Glucose.

Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,865 mg Subst. gaben 5,712 mg CO_2 und 1,910 mg H_2O (OAB)

$C_6H_{12}O_6$ (178,14) Ber. C 40,45 H 5,66% Gef. C 40,33 H 5,53%

Reinste, aus Methanol umkristallisierte D-Glucose schmolz bei 150 – 154° , die Mischprobe bei 148 – 153° .

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (S.W.), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus dem Gemisch leicht wasserlöslicher Glykoside der Samen von *Acokanthera venenata* *G. Don.* liessen sich nach Acetylierung ausser kleinen Mengen von 2 Nebenprodukten als ein Hauptbestandteil Acovenosid-C-acetat isolieren. Verseifung lieferte das freie Acovenosid C, das sehr geringe Kristallisationsneigung zeigte. Durch enzymatische Spaltung mit Strophanthobiase liess sich dieses Glykosid in Acovenosid A und (wahrscheinlich 2 Mol) D-Glucose zerlegen. Die erhaltene Ausbeute an Acovenosid-C-acetat würde einem Gehalt der Samen von 0,83% Acovenosid C entsprechen; da das Acetat aber schwer kristallisiert, dürfte der wirkliche Gehalt merklich höher sein.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

152. Zur quantitativen Analyse kaliumhaltiger Salze und Lösungen auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Die Entdeckung der natürlichen Radioaktivität des Kaliums wird *N. R. Campbell & A. Wood*¹⁾ zugeschrieben, welche entsprechende Beobachtungen 1906 erwähnten. Die genaueren Kenntnisse über das Wesen der Strahlung verdanken wir in der Folge vornehmlich Untersuchungen von *M. Levin* 1908²⁾ in der Verwendung photographischer Platten zur Strahlungsmessung. Später haben *J. Elster & H. Geitel*³⁾ einerseits und *H. Thirring*⁴⁾ andererseits durch Verfeinerung der elektrometrischen Messverfahren die radioaktiven Eigenschaften des Kaliums aufgeklärt. Von *E. Henriot*⁵⁾ stammen die ersten vergleichenden Absorptionsmessungen. Erst die Einführung der Zählrohr-Messmethoden⁶⁾ bedeutete einen entscheidenden Schritt in der qualitativen Untersuchung des radioaktiven Kaliums und ermöglichte die Erfassung der Grössenordnung von Zehntelgrammen.

1) *N. R. Campbell & A. Wood*, Proc. Cambr. Soc. **14**, 15 (1906).

2) *M. Levin*, Phys. Z. **9**, 248 (1908).

3) *J. Elster & H. Geitel*, Phys. Z. **11**, 275 (1910).

4) *H. Thirring*, Phys. Z. **14**, 406 (1913).

5) *E. Henriot*, C. r. **150**, 1750 (1910); **152**, 851 (1911); Le Radium **7**, 40, 169 (1910); **9**, 224 (1912); Ann. chim. et phys. **26**, 71 (1912).

6) *H. Geiger & W. Müller*, Naturw. **16**, 617 (1928).