

Nr.	Smp. °	Bruttoformel	Berechnet %			Gefunden %		
			C	H	Cl	C	H	Cl
XIVe	256–258	$C_{20}H_{26}NCl$	76,04	8,30	11,23	76,21	8,31	11,21
XIVf	222–225	$C_{21}H_{28}NCl$	76,45	8,55	10,75	76,67	8,76	10,60

Wir danken Herrn Dr. *H. Gysel* für die Durchführung der Mikroanalysen.

SUMMARY.

Further 2-substituted piperidine derivatives are described, some of which show strong central stimulating effects.

Forschungslaboratorien der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

16. 11-Dehydro-divaricosid und Decosid (C-Dehydro-caudosid).

Glykoside und Aglykone, 140. Mitteilung¹⁾ 2)

von **O. Schindler**.

(11. XII. 54.)

Für Divaricosid ist kürzlich die Formel VI bewiesen³⁾ und für Caudosid die Formel I wahrscheinlich gemacht worden³⁾. Caudogenin³⁾ lieferte mit CrO_3 das bekannte Sarmutogenon, das die Eigenschaften eines steroiden 11,12-Diketons zeigte.

Kürzlich ist gezeigt worden⁴⁾, dass Sarmenocymarin sich durch partielle Dehydrierung mit CrO_3 in 11-Dehydro-sarmenocymarin überführen lässt, wobei der Zuckeranteil intakt bleibt. In gleicher Weise konnten wir jetzt auch das isomere Divaricosid (VI) zum 11-Dehydro-divaricosid (VII) dehydrieren. Es zeigte im UV. die in Kurve VII (Fig. 1) wiedergegebene Absorption. Milde saure Hydrolyse lieferte das bekannte krist. 11-Dehydro-sarmenogenin (IX) und L-Oleandrose (VIII).

Anschliessend haben wir auch die partielle Dehydrierung von Caudosid (I) untersucht. Mit CrO_3 in Eisessig konnte tatsächlich neben etwas Ausgangsmaterial und Caudogenin ein in hellgelben Nadeln kristallisierender Stoff erhalten werden, den wir als Decosid (II)⁴⁾ bezeichnen (partieller Strukturbeweis siehe unten). Als spezifisches Oxydationsmittel hat sich für diese Reaktion auch Cu^{II} -acetat in

¹⁾ 139. Mitteilung: *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 98 (1955).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 667 (1954).

⁴⁾ Dieser Name wurde gewählt, weil die Konstitution von Caudosid noch unsicher ist.

Methanol bewährt¹⁾; es ist auch zur Dehydrierung von Intermediosid zu Chryseosid brauchbar²⁾.

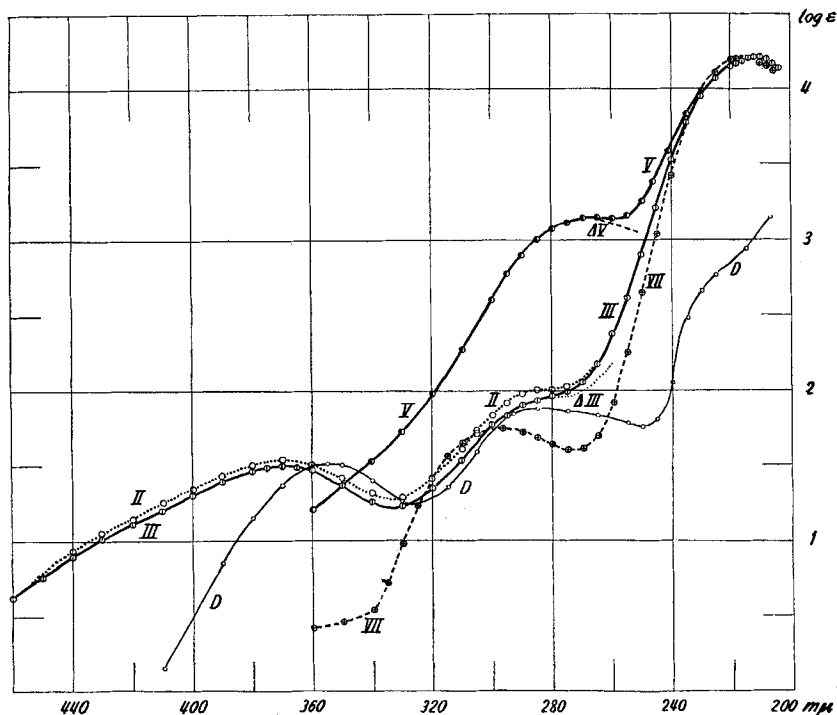


Fig. 1.

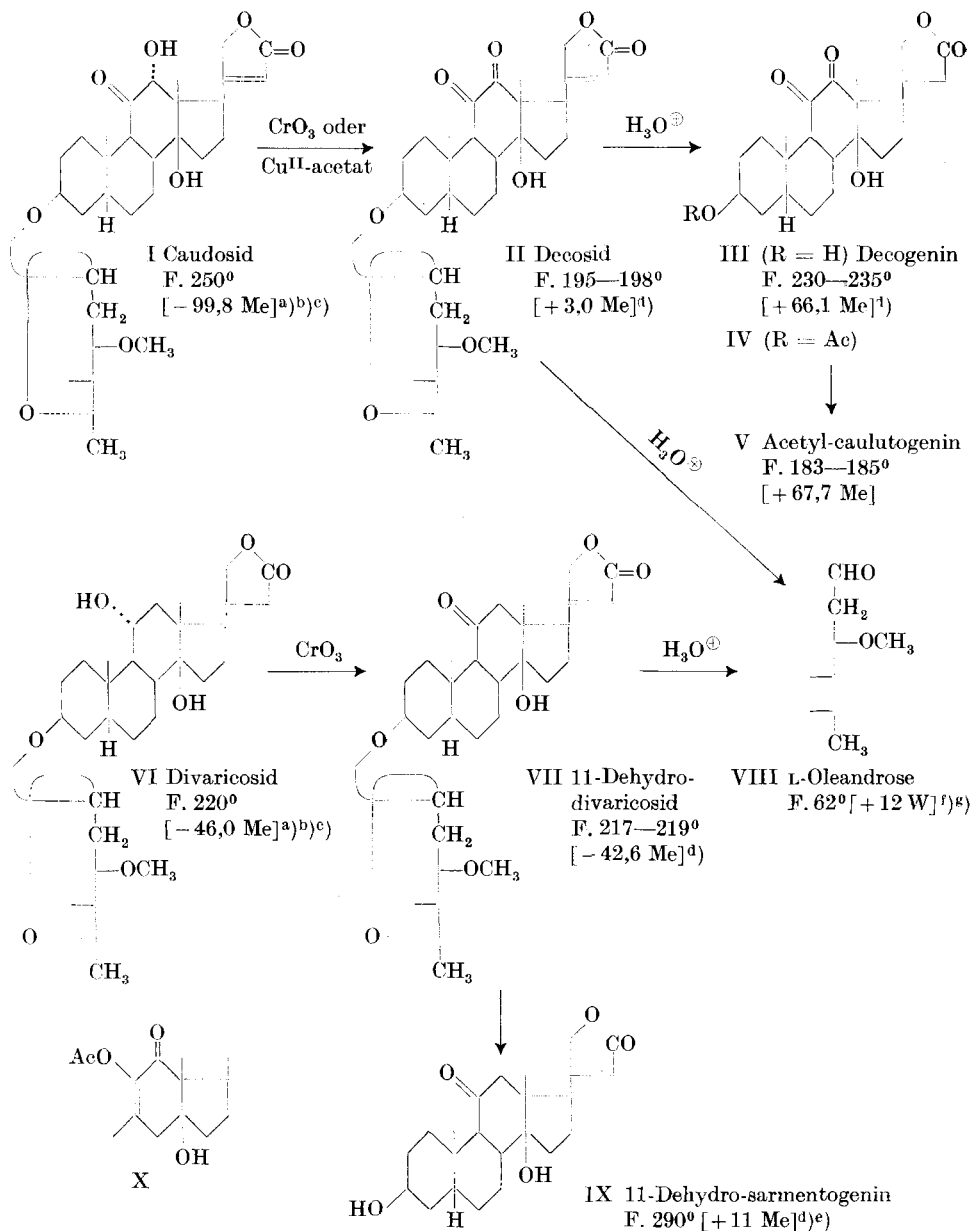
UV.-Absorptionsspektren in Alkohol³⁾.

- Kurve D = 11,12-Diketocholelansäure-methylester $C_{25}H_{38}O_4$ (402,55). Maxima bei 282,5 mμ, $\log \epsilon = 1,89$, und 355 mμ, $\log \epsilon = 1,51$.
- Kurve II = Decosid (II) $C_{30}H_{42}O_9$ (546,64). Maxima bei 214 mμ, $\log \epsilon = 4,22$, und 370 mμ, $\log \epsilon = 1,54$.
- Kurve III = Decogenin (III) $C_{23}H_{30}O_6$ (402,47). Maxima bei 211 mμ, $\log \epsilon = 4,21$, und 370 mμ, $\log \epsilon = 1,50$.
- Kurve Δ III = Differenzkurve von III und Digitoxigenin; $= \log (\epsilon_{III} - \epsilon_{\text{Digitoxigenin}})$. Maxima bei 297 mμ, $\log \epsilon = 1,95$, und 370 mμ, $\log \epsilon = 1,50$; von 280 mμ an folgt die Kurve genau dem Verlauf der Kurve III.
- Kurve V = Acetyl-caulutogenin (V) $C_{25}H_{32}O_7$ (444,51). Maximum bei 213 mμ, $\log \epsilon = 4,19$; Schulter bei 260–270 mμ, $\log \epsilon = 3,15$.
- Kurve Δ V = Differenzkurve von V und Acetyldigitoxigenin; $= \log (\epsilon_V - \epsilon_{\text{Acetyldigitoxigenin}})$. Maximum bei 268 mμ, $\log \epsilon = 3,15$.
- Kurve VII = 11-Dehydro-divaricosid (VII) $C_{30}H_{44}O_8$ (532,65). Maxima bei: 216 mμ, $\log \epsilon = 4,20$, und 296,5 mμ, $\log \epsilon = 1,74$.

¹⁾ Cu^{II}-acetat ist wiederholt zur Dehydrierung von Ketolen zu o-Diketonen verwendet worden. Vgl. P. Ruggli & P. Zeller, *Helv.* **28**, 741 (1945); H. Bloch, H. Lehr, H. Erlenmeyer & K. Vogler, *Helv.* **28**, 1410 (1945); J. K. Hamilton & F. Smith, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5122 (1953); L. L. Salomon, J. J. Burns & C. G. King, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5161 (1952).

²⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 98 (1955).

³⁾ Aufgenommen von Hrn. Dr. P. Zoller in einem „Unicam-Spectrophotometer SP 500“.



Ac = CH₃CO. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehungen in folgenden Lösungsmitteln an: Me = Methanol, An = Aceton, W = Wasser, Chf = Chloroform.

Die Formulierung der Ketolgruppe in I mit 11-ständiger Ketogruppe ist willkürlich und kann in Wirklichkeit auch umgekehrt sein.

Fussnoten siehe Seite 143.

Decosid (II) zeigte im UV. (vgl. Kurve II in Fig. 1) sehr ähnliche Absorption wie Sarmutogenon¹⁾. Bei milder saurer Hydrolyse gab es neben L-Oleandrose (VIII) ein hellgelbes krist. Genin, das wir als Decogenin (III) bezeichnen. Dieser Stoff dürfte wahrscheinlich auch direkt aus Caudogenin und Sarmutogenin mit Cu^{II}-acetat erhältlich sein, doch konnten Versuche dazu wegen Materialmangel noch nicht unternommen werden. III zeigte im UV. (vgl. Kurve III in Fig. 1) praktisch gleiche Absorption wie II, so dass während der Hydrolyse keine Umlagerung eingetreten ist²⁾. Bildet man die Differenzkurve (Kurve Δ III in Fig. 1) der Absorption von III und Digitoxigenin, indem man die Extinktionswerte des letzteren von III abzieht, so erhält man die ungefähre Absorption des verbleibenden chromophoren Systems im Ring C. Diese Kurve Δ III ist derjenigen von 11,12-Diketo-cholansäure-methylester (Kurve D in Fig. 1) sehr ähnlich (vgl. frühere Diskussion³⁾). Acetylierung von Decogenin (III) mit Pyridin-Acetanhydrid gab ein krist. hellgelbes Acetat, dessen Analysen auf ein Monoacetat C₂₅H₃₂O₇ passten. Es kann aber nicht die Formel IV besitzen, denn es zeigt im UV. (vgl. Kurve V und Δ V in Fig. 1) eine von III stark abweichende Absorption mit einem Maximum bei ca. 268 m μ (log ϵ = 3,15). Es wird daher nicht als Acetyl-decogenin, sondern mit einem speziellen Trivialnamen als Acetyl-caulutogenin (V) bezeichnet.

Eine ganz gleiche Veränderung wurde bei der Acetylierung des Chryseosids und Chryseogenins beobachtet⁴⁾, und das Spektrum von Acetyl-caulutogenin ist demjenigen von Acetyl-flavogenin⁴⁾ (λ_{\max} = 267–269 m μ , log ϵ = 3,54) äusserst ähnlich. Die naheliegendste Annahme, dass Enolisierung der 11-ständigen Ketogruppe mit anschließender Acetylierung zu X eingetreten ist, kann nicht zutreffen. Dagegen sprechen die Analysenwerte und das UV.-Absorptionsspektrum. $\Delta^{9:11}$ -11-Acetoxy-12-ketosteroide zeigen ein Maximum bei ca. 244 m μ , log ϵ = ca. 3,98⁵⁾. 11,12-Diketo-cholansäure-methylester wird von Acetanhydrid-Pyridin bei 20° nicht verändert⁴⁾. Wir glau-

¹⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **36**, 1007 (1953).

²⁾ S. Rangaswami, T. Reichstein, O. Schindler & T. R. Seshadri, Helv. **36**, 1282 (1953).

³⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **37**, 103 (1954).

⁴⁾ Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

⁵⁾ J. v. Ewv & T. Reichstein, Helv. **35**, 1560 (1952).

¹⁾ S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. **32**, 939 (1949).

⁶⁾ Synthese vgl. F. Blindenbacher & T. Reichstein, Helv. **31**, 2061 (1948); weitere Literatur daselbst.

¹⁾ R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **37**, 76 (1954).

²⁾ Bei der Hydrolyse des ähnlich gebauten Chryseosids tritt dagegen weitgehend eine Umlagerung des Chryseogenins zu Flavogenin unter Veränderung des chromophoren Systems ein⁴⁾.

³⁾ R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **37**, 76 (1954).

⁴⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 98 (1955).

⁵⁾ L. Dorfman, Chem. Rev. **53**, 83 (1953).

ben, dass diese Tatsache allein nicht gegen Formel III für Decogenin spricht. Der Unterschied in der Konfiguration an C-14 sowie die 14-ständige HO-Gruppe könnten für das unterschiedliche Verhalten verantwortlich sein. Von Formelvorschlägen für V soll vorläufig abgesehen werden.

Ich danke Herrn Prof. T. Reichstein, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für zahlreiche Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^{\circ}$, darüber ca. $\pm 3^{\circ}$. Substanzproben zur Bestimmung der optischen Drehung wurden 1 Std. bei 60° und 0,01 Torr getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform-Äther (1:4), Waschen mit Wasser, verd. HCl (bei CrO_3 -Oxydationen mit 2-n. H_2SO_4), Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Die Chromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren¹⁾ ausgeführt, Al_2O_3 ohne Anwendung von Säure vom Alkali befreit²⁾; Ausführung der Keller-Kiliani-Reaktion nach früherer Angabe³⁾.

11-Dehydro-divaricosid VII. 111 mg Divaricosid (VI) vom Smp. $221-225^{\circ}$ wurden in $1,2 \text{ cm}^3$ gegen CrO_3 beständigem Eisessig gelöst und innerhalb 7 Std. in gleichmässigen Zeitabständen mit Portionen von je $0,15 \text{ cm}^3$, insgesamt $1,15 \text{ cm}^3$ 2-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung (entspr. 23 mg CrO_3 oder 1,64 Äquiv. Sauerstoff) versetzt. Die zuletzt zugegebene Portion Chromtrioxyd wurde nicht mehr verbraucht. Dann wurde mit 2 Tropfen NaHSO_3 -Lösung (38 Bé) versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden dabei erhalten: 99 mg neutrales Rohprodukt und 5 mg Säuren (aus Sodaauszügen, verworfen). Das neutrale Rohprodukt gab aus Methanol-Äther 70 mg zu Büscheln vereinigte Nadeln, Smp. $212-216^{\circ}$. Durch Umkristallisieren stieg der Smp. auf $221-223^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -42,56^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,069$ in Methanol).

10,84 mg Subst. zu $1,0140 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_{\text{D}}^{23} = -0,455^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 getrocknet (Schweinchén), Gewichtsverlust: 0,27%.

4,099 mg Substanz gaben 10,135 mg CO_2 und 3,075 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (532,65) Ber. 67,64 H 8,33% Gef. C 67,48 H 8,39%

Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), hellblaugrün (2'–90'), hellgrün blautichig (3 Std.); mit konz. H_2SO_4 : braun (0–2'), braun violettstichig (60–90'), dunkelgrau mit dunklem Niederschlag (3 Std.). UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve VII in Fig. 1.

Saure Hydrolyse von 11-Dehydro-divaricosid (VII). 47 mg 11-Dehydro-divaricosid (VII) wurden in 5 cm^3 Methanol gelöst, mit 5 cm^3 0,1-n. H_2SO_4 versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit 5 cm^3 Wasser versetzt und das Methanol im Vakuum abdestilliert, wobei das Genin in harzigen Tropfen ausfiel. Die wässrige Suspension wurde während 30 Min. auf 65° erwärmt, wobei das Genin in langen Nadeln kristallisierte. Es wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen und trockengesaugt; 18 mg, Smp. $225-275^{\circ}$. Filtrat und Waschwasser wurden zusammen fünfmal mit je 10 cm^3 Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformlösungen wurden mit je 2 cm^3 Wasser, 2-n. Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft; Rückstand 17 mg. Total 35 mg rohes Genin. (Verarbeitung der wässrigen Phase siehe unten.)

¹⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Trans. Farad. Soc. **7**, 305 (1949).

²⁾ Nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944), aber bei 180° reaktiviert.

³⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab insgesamt 27 mg Prismen vom Doppel-Smp. $225-260^{\circ} \rightarrow 285-295^{\circ}$, $[\alpha]_D^{25} = +7,15^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,83924$ in Methanol). Misch-Smp. mit 11-Dehydro-sarmentogenin (IX) vom Smp. $291-296^{\circ}$ ¹⁾ ohne Depression.

Isolierung der L-Oleandrose (VIII). Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Lösung und das erste Waschwasser aus der oben beschriebenen Hydrolyse wurden mit frisch gefälltem, reinem BaCO_3 neutralisiert und durch ein mit BaCO_3 gedichtetes Filter klarfiltriert. Die im Vakuum eingedampfte wässrige Lösung wurde in Aceton-Äther (1:1) aufgenommen, filtriert und erneut im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde bei 0,01 Torr und 105° Badtemperatur destilliert und gab 7 mg dest. farblosen Zuckersirup; $[\alpha]_D^{24}$ (nach 20 Std.) $= +7,03^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,64003$ in Wasser).

Decosid (II). a) Mit CrO_3 . 110 mg Caudosid (I) vom Smp. $246-252^{\circ}$ aus *Strophanthus wightianus* wurden in $3,2 \text{ cm}^3$ gegen CrO_3 beständigem Eisessig gelöst und innerhalb 6 Std. portionenweise mit insgesamt $1,20 \text{ cm}^3$ 2-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung (entspr. 22 mg CrO_3 oder 1,65 Äquiv. Sauerstoff) versetzt. Das unverbrauchte CrO_3 wurde mit 2 Tropfen NaHSO_3 -Lösung (38 Bé) zerstört. Die übliche Aufarbeitung gab 104 mg neutrales Rohprodukt und 18 mg Säuren (aus 2-n. Na_2CO_3 -Teil). Der Neutralteil wurde aus Methanol-Äther kristallisiert (67 mg); dabei hatten sich auf einer Schicht kleiner farbloser Kristalle drei grosse, gelb gefärbte Drusen (35 mg) gebildet, die sehr leicht mechanisch abgetrennt werden konnten. Die farblosen Kristalle zeigten Smp. $224-236^{\circ}$; aus den Mutterlaugen wurden noch insgesamt 25 mg farblose Kristalle mit Smp. zwischen 190 und 215° erhalten. Diese farblosen Kristalle wurden vereinigt (50 mg) und an $1,5 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 5 cm^3 der in Tab. 1 angeführten Lösungsmittel.

Tabelle 1.
Chromatographie der farblosen Kristalle.

Nr.	Lösungsmittel	mg	Smp. nach Krist. aus MeOH:Äther
1—2	Benzol-Chloroform (1:1) . . .	0,5	amorph
3	Benzol-Chloroform (2:8) . . .	4	Smp. $212-217^{\circ}$, farblos, <i>Keller-Kiliani</i> -Reaktion: negativ
4—8	Benzol-Chloroform (2:8) . . .	21	Gemisch gelber und farbloser Kristalle, Smp. $194-220^{\circ}$
9	Chloroform	15	Smp. $242-252^{\circ}$, farblos, <i>Keller-Kiliani</i> -Reaktion: positiv
10—11	Chloroform	2	amorph
12—13	Chloroform-Methanol (98:2) . .	0,5	amorph

Die Kristalle auf Fraktion 3 erwiesen sich nach Smp. und Misch-Smp. als Caudogenin, diejenigen aus Fraktion 9 lieferten nach Umkristallisieren aus Methanol Blättchen vom Smp. $248-253^{\circ}$, die nach Smp. und Mischprobe sowie Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 mit Caudosid (I) identisch waren.

Die mechanisch ausgelesenen gelben Kristalle (35 mg) wurden zweimal aus Aceton-Äther umkristallisiert und gaben reines Decosid (II) in kleinen hellgelben Nadeln, wobei der Smp. bei $203-213^{\circ}$ konstant blieb; $[\alpha]_D^{26} = +7,69^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0148$ in Methanol).

$10,29 \text{ mg}$ zu $1,0140 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{26} = +0,078^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau)

b) Mit Cu^{II} -acetat. 172 mg $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3,75 Mol.) wurden in 1 cm^3 Wasser aufgeschwemmt und mit der heissen Lösung von 125 mg Caudosid (I) (nicht ganz rein, Smp. $239-252^{\circ}$) in 12 cm^3 Methanol versetzt. Die Lösung färbte sich momentan gelb. Sie wurde 10 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei ein rotbrauner Niederschlag ausfiel.

¹⁾ Das früher ^{e)} beschriebene Präparat hat sich inzwischen in diese hochschmelzende Form umgewandelt.

Dieser wurde durch ein mit Kieselgur (Hyflo-Supercel) gedichtetes Filter abgenutscht und gut mit heissem Methanol nachgewaschen. Die blaugrünen Filtrate wurden aufgekocht, wobei die Farbe bestehen blieb, und hierauf im Vakuum auf ca. 1 cm³ eingengt. Der Rückstand wurde in Chloroform-Äther (1:3) aufgenommen und wie üblich neutral gewaschen. Es wurden so erhalten: 100 mg neutrales Rohprodukt und 30 mg Säuren (aus Sodalösung). Die letzteren gaben aus Aceton-Äther 20 mg farblose, zu Drusen vereinigte kleine Nadeln, Smp. roh 161–169°. Sie wurden nicht näher untersucht.

Die neutralen Anteile gaben aus Aceton-Äther 43 mg Decosid (II) in hellgelben, zu Drusen angeordneten Nadeln oder Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Äther bei 203–215° schmolzen. Beim Umkristallisieren aus Methanol-Äther sank der Smp. auf 195–198°; $[\alpha]_D^{26} = +3,01^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0976$ in Methanol).

11,12 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{26} = +0,033^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,01 Torr und 80° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen).

3,000 mg Subst. gaben 7,263 mg CO₂ und 2,110 mg H₂O (OAB)

C₃₀H₄₂O₉ (546,64) Ber. C 65,91 H 7,75% Gef. C 66,07 H 7,87%

Die Mischprobe mit dem nach a) bereiteten Präparat gab keine Depression.

UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve II in Fig. 1. Die gesammelten Mutterlaugen aus dem Neutralteil (50 mg) wurden an 1,5 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Aus den mit Benzol-Chloroform (2:8) abgelösten Fraktionen 4–7 (21 mg) wurden noch 3,5 mg Kristalle erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Äther bei 193–194° schmolzen; die Keller-Kiliani-Reaktion war positiv (blau); sie wurden nicht weiter untersucht.

Saure Hydrolyse von Decosid (II). 68 mg Decosid (II) (30 mg davon entstammten der Chromsäureoxydation, 38 mg der CuII-acetat-Oxydation) wurden in 6 cm³ Methanol gelöst, mit 6 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ versetzt und 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde unter allmählichem Zusatz von 6 cm³ Wasser das Methanol im Vakuum abdestilliert. Die wässrige Lösung wurde anschliessend 30 Min. auf 65° erwärmt und nach dem Abkühlen auf 20° fünfmal mit je 10 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. (Verarbeitung der wässrigen Phase siehe unten.) Die mit je 2 cm³ Wasser, 2-n. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschene Chloroformlösung gab nach dem Eindampfen im Vakuum 41 mg neutralen Rückstand. Dieser lieferte aus Aceton-Äther 30 mg Decogenin (III) in hellgelben, zu Drusen angeordneten Blättchen. Smp. 230–235°; $[\alpha]_D^{23} = +66,11^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0315$ in Methanol).

10,46 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = +0,682^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,01 Torr und 80° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen) Gewichtsverlust 0,50%.

3,199 mg Subst. gaben 8,000 mg CO₂ und 2,350 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₀O₅ (402,47) Ber. C 68,63 H 7,51% Gef. C 68,25 H 8,22%

Das UV.-Absorptionsspektrum ist im theoret. Teil wiedergegeben.

Acetyl-caulutogenin (V). 19 mg Decogenin (III) wurden 1 Std. bei 50° und 0,01 Torr getrocknet, in 0,2 cm³ Pyridin und 0,15 cm³ Acetanhydrid gelöst und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 17 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 8 mg hellgelbe Spiesse vom Smp. 209–215° und aus der Mutterlauge noch 1 mg weniger reines Material vom Smp. 198–205°. Der Stoff liess sich aus Methanol-Äther nicht umkristallisieren; aus Aceton-Äther konnte auch eine tiefer schmelzende Modifikation vom Smp. 180–185° erhalten werden; $[\alpha]_D^{26} = +67,73^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7840$ in Methanol).

7,95 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{26} = +0,531^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde über P₂O₅ bei 0,01 Torr 4 Std. bei 80° und 12 Std. bei 23° getrocknet (Schweinchen).

3,364 mg Subst. gaben 8,332 mg CO₂ und 2,210 mg H₂O (OAB)

C₂₅H₃₂O₇ (444,51) Ber. C 67,55 H 7,26% Gef. C 67,59 H 7,35%

UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve V in Fig. 1.

L-Oleandrose (VIII) aus II. Die Aufarbeitung der mit Chloroform ausgeschüttelten wässrigen Lösung der Hydrolyse von Decosid (II) und des ersten Waschwassers, in der gleichen Art wie bei der Hydrolyse von 11-Dehydro-divaricosid beschrieben, lieferte 7 mg bei 105° (Badtemperatur) und 0,01 Torr destillierten Zuckersirup, $[\alpha]_D^{24}$ (nach 16 Std.) = $+8,45^\circ \pm 5^\circ$ ($c = 0,4142$ in Wasser).

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung E. Thommen).

Zusammenfassung.

Partielle Dehydrierung von Divaricosid mit CrO_3 gab krist. 11-Dehydro-divaricosid, das bei milder saurer Hydrolyse 11-Dehydro-sarmentogenin und L-Oleandrose lieferte. Die partielle Dehydrierung von Caudosid im Aglykonanteil gelang sowohl mit CrO_3 wie mit Cu^{II} -acetat. Es entstand ein hellgelbes Glykosid, das als Decosid bezeichnet wird. Dessen milde saure Hydrolyse lieferte L-Oleandrose und das krist. hellgelbe Decogenin. Letzteres lieferte bei Acetylierung einen krist. gelben Stoff, der als Acetyl-caulutogenin bezeichnet wird, da bei der Acetylierung eine Veränderung des chromophoren Systems eingetreten ist, ähnlich wie bei der Acetylierung von Chryseosid und Chryseogenin.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

17. Die Konstitution des Ouabagenin-monoacetonids.

Glykoside und Aglykone, 141. Mitteilung¹⁾2)

von Ch. Tamm.

(11. XII. 54.)

Seit einiger Zeit haben wir die vor etwa sechs Jahren von *Reichstein* und Mitarbeitern^{b)}c) begonnenen Untersuchungen über die Konstitution des Ouabagenins wieder aufgenommen. Drei soeben erschienene Publikationen^{e)}f)h) veranlassen uns, schon jetzt über unsere Versuchsergebnisse kurz zu berichten, obwohl sie nicht abgeschlossen sind.

Ouabagenin konnte zuerst von *Mannich & Siewert*^{a)} in unverändertem Zustand durch Hydrolyse von Ouabain mit HCl in Aceton erhalten werden, wobei zunächst ein Monoacetonid³⁾ entstand. Die genannten Autoren schlugen auf Grund von Analogieschlüssen sowie ihrer und früherer Resultate⁴⁾ und der Tatsache, dass Ouabagenin

¹⁾ 140. Mitteilung: O. Schindler, *Helv.* **38**, 140 (1955).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ Das von *Mannich & Siewert*^{a)} beschriebene „Anhydro-ouabagenin“ ist nach *Sneeden & Turner*^{d)} sowie *Djerassi & Ehrlich*^{f)} mit Ouabagenin-acetonid identisch.

⁴⁾ Zusammenfassungen der früheren Untersuchungen finden sich bei *Sneeden & Turner*^{d)} und bei *Florey & Ehrenstein*^{e)}.