

189. Über die Glykoside von *Bowiea volubilis* Harvey

7. Mitteilung¹⁾.

Glykoside und Aglykone, 151. Mitteilung²⁾

von A. Katz³⁾.

(30. VII. 55.)

Aus einigen Zwiebelmustern von *Bowiea volubilis* Harvey (Liliaceae) wurde früher neben anderen Glykosiden als Hauptglykosid Bovosid A isoliert⁴⁾; ein Muster⁴⁾ jedoch, sowie die von *Tschesche & Sellhorn*⁵⁾ untersuchten Zwiebeln derselben Species lieferten dieses Glykosid nicht, sondern u. a. das Glykosid Bovosid D. Vorliegende Arbeit berichtet über die Isolierung des letztgenannten Glykosids sowie dreier neuer herzwirksamer Substanzen aus einem kürzlich von Dr. I. B. Pole Evans aus Natal erhaltenen Zwiebelmuster.

Vor der Extraktion⁶⁾ wurden die zermahlenen Zwiebeln 24 Std. der Selbstfermentation überlassen; die anschliessende Extraktion und Auftrennung in Äther-, Chloroform- und Chloroform-Alkohol-lösliche Anteile erfolgte in gleicher Weise, wie kürzlich in der Mitteilung über die Glykoside von *Bowiea kilimandscharica* Mildbr.⁷⁾ beschrieben.

Während Bovosid D früher erst nach chromatographischer Reinigung des Chloroform-Extraktes isoliert werden konnte⁴⁾, kristallisierte es jetzt schon zu ca. 80 % beim Eindampfen des rohen Chloroform-Extraktes aus. Die Gesamtausbeute nach Chromatographie der Mutterlaugen betrug ca. 0,006 %, d. i. etwa das 4fache der früheren Ausbeute. Zur Charakterisierung wurde das bis jetzt noch nicht beschriebene Acetat bereitet, das gut kristallisiert. Bovosid D enthält nach *Tschesche & Sellhorn*⁵⁾ Thevetose als Zuckerpaarling⁸⁾. Nimmt man den für Herzglykoside gewohnten Bau mit einer C-14-ständigen tertiären Hydroxylgruppe an, und zieht man in Betracht, dass das Vorliegen einer Carbonylgruppe feststeht⁹⁾, so ist aus

¹⁾ 6. Mitteilung: A. Katz, *Helv.* **37**, 833 (1954).

²⁾ 150. Mitt.: F. Dolder, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1364 (1955).

³⁾ Herr W. Zürcher war bei der Ausführung der Experimente behilflich.

⁴⁾ A. Katz, *Helv.* **36**, 1344 (1953).

⁵⁾ R. Tschesche & K. Sellhorn, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **86**, 54 (1953).

⁶⁾ Der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, sei auch hier für die Herstellung des Rohextraktes aufs Beste gedankt.

⁷⁾ A. Katz, *Pharmac. Acta Helv.* **29**, 369 (1954).

⁸⁾ In Anbetracht der starken Linksdrehung von Bovosid D ($[\alpha]_D = -70^\circ$ (in Methanol)) dürfte wie beim Bovosid A ($[\alpha]_D = -74^\circ$ (in Methanol)) ein L-Thevetosid vorliegen.

⁹⁾ A. Katz, *Helv.* **37**, 451 (1954).

der Summenformel $C_{31}H_{44}O_{10}$ ¹⁾2) ersichtlich, dass im Bovosid D mindestens zwei, möglicherweise drei acetylierbare Hydroxylgruppen vorhanden sind. Die Analysen des Acetates erlauben bis jetzt keinen Entscheid zwischen den beiden Möglichkeiten³⁾.

In den Mutterlaugen von Bovosid D konnte durch papierchromatographische Analyse die Anwesenheit von Boweiasubstanz E, die seinerzeit neben Bovosid D isoliert worden war, wahrscheinlich gemacht werden.

Die früher als einheitlich beschriebene Boweiasubstanz E gab in neuerer Zeit im Papierchromatogramm stets drei Flecken, von denen der raschest laufende der grösste ist; er ist grün. Ihm folgt als zweiter Flecken ein bläulicher Schimmer. Der dritte, ebenfalls grüne Flecken bleibt am Startpunkt stehen. Möglicherweise rühren der bläuliche und der nicht wandernde Flecken von Zersetzungsprodukten her, die beim Lagern aus Bowिकासubstanz E entstanden sind. Beim letztgenannten Flecken wäre allerdings auch an einen „ghost“-Flecken im Sinne von *C. H. Hassal & K. Magnus*⁴⁾, zu denken. Auf alle Fälle scheint der raschest laufende Flecken der Hauptflecken zu sein; er ist auch der einzige, der einen Parallelflecken in den geprüften Bovosid-Mutterlaugen hat. Prof. *R. Tschesche*, Hamburg, hat mich erstmals auf das uneinheitliche Bild von Bowिकासubstanz E im Papierchromatogramm aufmerksam gemacht. Er fand beim papierchromatographischen Vergleich von Bowिकासubstanz E¹⁾ mit seinem Bovogenin E²⁾, dass diese Substanzen trotz ähnlicher Analyse nicht identisch sind und dass beide Substanzen nicht vollkommen einheitlich sind, sondern in Pentanol/Wasser jeweils 2 Flecken geben, wobei im Falle von Bowिकासubstanz E beide Flecken sowohl mit konz. H_2SO_4 als auch mit $SbCl_3$ sichtbar werden, während Bovogenin E mit konz. H_2SO_4 nur einen, mit $SbCl_3$ aber 2 Flecken zeigt. Ich danke Herrn Prof. *Tschesche* auch an dieser Stelle bestens für die Mitteilung dieser Ergebnisse.

Aus den Mutterlaugen von Bovosid D sowie aus dem Ätherextrakt konnte nach chromatographischer Reinigung ein in feinen Nadeln kristallisierendes Glykosid vom Smp. 165–182° erhalten werden, das mit 84-proz. Schwefelsäure eine dem Bovosid D ähnliche Farbreaktion zeigte. Die Acetylbestimmung nach *Wiesenberger*⁵⁾ zeigte das Vorhandensein einer Acetylgruppe. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin lieferte ein Acetat, das mit dem durch Acetylierung von Bovosid D erhaltenen Acetat identisch war. Die neue Verbindung muss demnach ein Monoacetyl-bovosid-D sein. Der Ort der Acetylierung wurde noch nicht festgestellt. Die Ausbeute

1) *A. Katz*, *Helv.* **36**, 1344 (1953).

2) *R. Tschesche & K. Sellhorn*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **86**, 54 (1953).

3) Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen wurde der Abbau von Acetyl-bovosidol-D mit $KMnO_4$ in Angriff genommen. Er gab wie in anderen Fällen (z. B. *P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 622 (1948)) neben einem Ätiansäurederivat ein 20-Keto-14 β -pregnan-21-säure-lacton-(21 \rightarrow 14). Dieses Lacton zeigte im IR-Spektrum die für Hydroxylgruppen charakteristische Bande nicht. Daraus ergibt sich, dass die Hydroxylgruppe an C-14 die einzige freie Hydroxylgruppe im Acetyl-bovosidol-D ist. Bei Zugrundelegung der Formel $C_{31}H_{44}O_{10}$ für Bovosid D folgt, dass die oben erwähnte Acetylverbindung das Triacetyl-bovosid-D sein muss.

4) *Experientia* **10**, 425 (1954).

5) *E. Wiesenberger*, *Microchimica Acta*, **1954**, 127.

beträgt ca. 0,003%¹⁾. Das Glykosid zeigt im *Hatcher*-Test etwa die gleiche Wirksamkeit wie Bovosid D und Ouabain²⁾.

Aus dem Ätherextrakt wurde nach Chromatographie ferner ein Aglykon isoliert, das Nabogenin genannt wird. Die CH-Bestimmungen von Nabogenin und dessen Acetyl-Derivat deuten auf die Summenformel $C_{24}H_{32}O_5$ hin, doch kann die wasserstoffärmere Formel $C_{24}H_{30}O_5$ nicht unbedingt ausgeschlossen werden. Im ersten Falle hätte Nabogenin dieselbe Summenformel wie Bovogenin A³⁾, im zweiten Falle wie Scilliglaucosidin⁴⁾. Der Vergleich mit diesen beiden Geninen⁵⁾ zeigte jedoch, dass es mit keinem davon identisch ist (s. Tab.). Während nun einerseits die CH-Werte eher auf eine Strukturisomerie mit Bovogenin A hinweisen, ist andererseits das IR.-Spektrum⁶⁾ von Acetyl-nabogenin praktisch identisch mit demjenigen von Acetyl-scilliglaucosidin⁵⁾⁷⁾, jedoch deutlich verschieden von demjenigen von Acetyl-bovogenin-A (Fig. 1 und 2). Auffallend ist auch

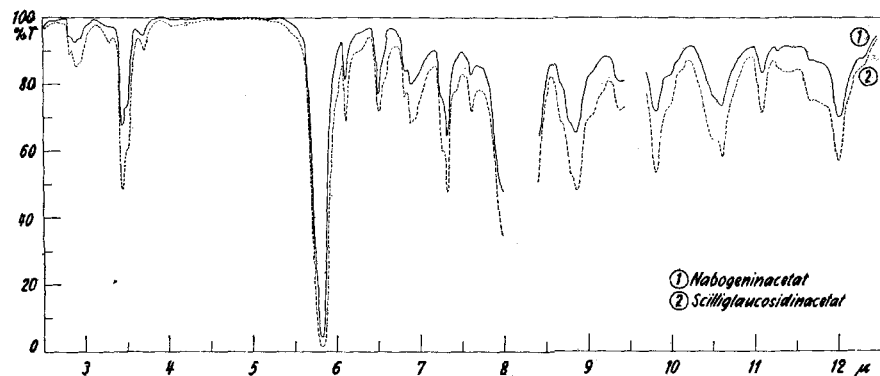


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektren in $CHCl_3$ ⁶⁾
Schichtdicke 0,493 mm (Mikrozelle). NaCl-Optik.

¹⁾ Die Tatsache, dass aus den früher verarbeiteten Zwiebeln⁸⁾ nur Bovosid D, aber nicht sein Monoacetat isoliert werden konnte, mag auf mannigfache Ursachen zurückzuführen sein. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die früher erhaltene Droge im März, d. h. am Ende der Vegetationsperiode, die neuerdings untersuchte aber im September zu Beginn der Vegetationsperiode gesammelt wurde. Die Möglichkeit, dass der Vegetationszustand der Pflanze einen Einfluss auf den Acetylgehalt der Glykoside hat und dass letzteren eine Rolle im Acetylstoffwechsel der Pflanze zukommt, ist deshalb nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen.

²⁾ Die CIBA Aktiengesellschaft, Basel, hatte die Freundlichkeit, die biologische Prüfung der neuen Substanzen auszuführen, wofür auch hier bestens gedankt sei.

³⁾ A. Katz, *Helv.* **37**, 451, 833 (1954).

⁴⁾ A. Stoll, W. Kreis & A. von Wartburg, *Helv.* **35**, 2495 (1952).

⁵⁾ Ich danke Herrn Prof. Dr. A. Stoll, Basel, auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Überlassung von Scilliglaucosidin und dessen Acetat.

⁶⁾ Aufgenommen von Hrn. Dr. P. Zoller, Basel, auf einem „Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21“. Ich danke Hrn. Dr. Zoller bestens für die Diskussion der IR.-Spektren.

⁷⁾ Ein IR.-Spektrum von Scilliglaucosidin wurde von A. Stoll, A. von Wartburg & J. Renz in *Helv.* **36**, 1531 (1953) publiziert.

⁸⁾ A. Katz, *Helv.* **36**, 1344 (1953).

die Ähnlichkeit der Farbreaktionen mit 84-proz. Schwefelsäure von Nabogenin und Scilliglaucosidin, insbesondere auch ihrer Acetyl-Derivate, während diese Farbreaktion mit Bovogenin A gänzlich anders ausfällt. Es scheint deshalb zur Zeit wahrscheinlicher, dass eine dem Scilliglaucosidin nahestehende Verbindung vorliegt, doch muss diese Ansicht, sobald mehr Material vorliegt, durch weitere Analysen erhärtet werden.

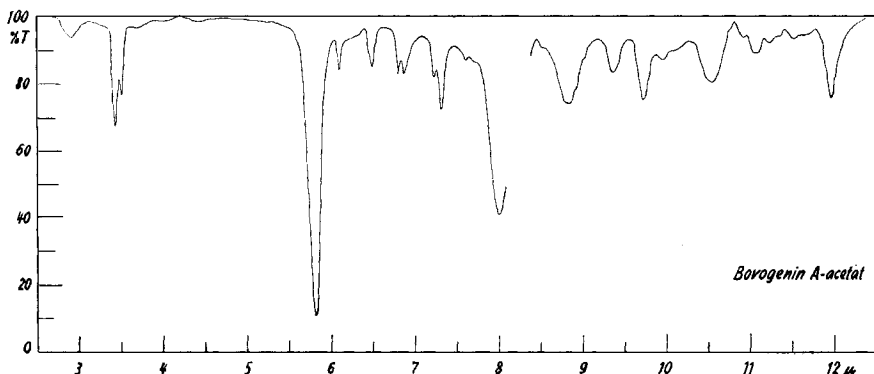


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektrum in CHCl_3 ¹⁾
 Schichtdicke 0,227 mm (Mikrozelle). NaCl-Optik.

Nabogenin zeigt im *Hatcher*-Test eine starke Toxizität, die ca. 50 % grösser ist als diejenige von Ouabain²⁾.

Kristallisation des rohen Chloroform-Alkohol-Extraktes gab ein Kristallgemisch, das hauptsächlich aus zwei Substanzen bestand³⁾. Eine davon zeigte mit 84-proz. Schwefelsäure eine tiefviolette Farbreaktion; sie wurde noch nicht ganz rein dargestellt. Die andere bleibt nach Auftropfen von 84-proz. H_2SO_4 beinahe farblos. Diese, Bonasid genannte Verbindung wurde durch mehrfache Umkristallisation einheitlich erhalten (Smp. 305–313°). Kochen mit 0,05-n. H_2SO_4 spaltet Zucker ab. Die *Keller-Kiliani*-Reaktion ist negativ. Die leichte Abspaltbarkeit des Zuckers dürfte deshalb durch eine $\Delta^{4,5}$ -Doppelbindung verursacht sein. Die Wirksamkeit im *Hatcher*-Test beträgt ca. $\frac{1}{3}$ derjenigen von Ouabain und liegt somit in der gleichen Grössenordnung wie die von Bowieasubstanz E²⁾.

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller, Basel, auf einem „Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21“. Ich danke Herrn Dr. Zoller bestens für die Diskussion der IR.-Spektren.

²⁾ Cf. Fussnote 2, S. 1567.

³⁾ Im Papierchromatogramm wurden im Rohkristallisat noch mindestens 2 weitere Substanzen nachgewiesen, die aber mengenmässig von untergeordneter Bedeutung sein dürften.

	Nabogenin ¹⁾	Scilliglaucosidin	Bovogenin A
Kristallform Smp. °C [α] _D R _F -Wert ⁴⁾ Farbreaktion mit 84-proz. H ₂ SO ₄	Polyeder 250—266° + 34,5° ± 3° (in C—M 1:1) 0,62 dunkelgrün ↓ grau ↓ rosagrau	Polyeder ²⁾ 245—248° ²⁾ + 49,5° ± 2° ²⁾ (in M) 0,62 graublau ↓ dunkelgrün ↓ blau ↓ rosagrau mit grünblauen Flocken	Polyeder ³⁾ 247—262° ³⁾ 0° ± 4° ³⁾ (in M) 0,62 grün ↓ grüngelb ↓ gelb ↓ ocker mit schwach rosa Rand
	Acetyl- nabogenin ¹⁾	Acetyl- scilliglaucosidin	Acetyl- bovogenin-A ¹⁾
Kristallform Smp. °C [α] _D Farbreaktion mit 84-proz. H ₂ SO ₄	Polyeder 224—244° + 19,7° ± 3° (in C) graublau ↓ grau ↓ rosagrau	Polyeder 224—227° ¹⁾ + 40,7° ± 2° ¹⁾ (in C) graublau ↓ dunkelgrünblau ↓ blau ↓ rosagrau mit grünblauen Flocken	Nadeln 256—276° – 10,8° ± 8° (in M) farblos ↓ schwach gelb ↓ gelb
C = Chloroform, M = Methanol			

Zur Charakterisierung diente das Acetylderivat, das in Nadeln oder Körnern vom Smp. 219–224° kristallisierte. Sein UV.-Spektrum zeigt ein Max. bei 295 m μ ⁵⁾. Nimmt man für log ϵ einen Sollwert von 3,74 an, so berechnet sich für Acetyl-bonasid ein Mol.-Gew. von 635 ± 13. Dieses Molekulargewicht lässt sich mit dem durch die CH-Bestimmung ermittelten C-Wert von 59,04%, der für Glykosidacetate dieses Types ungewöhnlich tief liegt, nicht ohne weiteres vereinbaren. Es wird vorläufig darauf verzichtet, eine Summenformel für Bonasid oder dessen Acetat aufzustellen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. T. Reichstein für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbringt.

¹⁾ Exp. Teil dieser Arbeit.

²⁾ A. Stoll, A. von Wartburg & J. Renz, *Helv.* **36**, 1531 (1953).

³⁾ A. Katz, *Helv.* **37**, 451 (1954).

⁴⁾ Die R_F-Werte im verwendeten System sind nicht genau reproduzierbar (vgl. E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 680 (1954) und A. Katz, *Pharmac. Acta Helv.* **29**, 369 (1954)), die drei Genine liefen jedoch auf demselben Streifen.

⁵⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller, Basel, auf einem „Unicam SP 500 Spectrophotometer“.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in hier benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^{\circ}$, von 200 – 300° ca. $\pm 3^{\circ}$, über 300° ca. $\pm 5^{\circ}$. Substanzproben zur Drehung wurden $\frac{1}{2}$ Std. bei 65 – 70° und $0,01$ Torr getrocknet, zur Analyse falls nichts anderes bemerkt 3 Std. bei 100° und $0,1$ Torr über P_2O_5 .

I. Extraktion¹⁾. Die Zwiebeln wurden fein zermahlen und darauf in N_2 -Atmosphäre 24 Std. der Selbstfermentation bei 37° überlassen. Die Herstellung des Rohextraktes sowie seine Aufteilung in Äther-, Chloroform- und Chloroform-Alkohol-Extrakte wurden gleich ausgeführt wie kürzlich für *Bowiea kilimandscharica* unter Muster II²⁾ beschrieben wurde.

II. Verarbeitung der Ätherextrakte. Der erste Ätherauszug gab 640 mg öligen Trockenrückstand, der nicht untersucht wurde. Die weiteren 4 Ätherauszüge gaben $2,28$ g schaumigen, hellbraunen Trockenrückstand, der an 70 g alkalifreiem Aluminiumoxyd mit Lösungsmittelfractionen von je 240 cm³ chromatographiert wurde.

Chloroform-Benzol-Gemisch (1:1) und (1:3) und die erste Chloroformfraktion eluierten insgesamt 638 mg Substanz, die durchwegs noch aus Gemischen bestand und nicht kristallisierte.

Die 2. und 3. Chloroformfraktion wogen zusammen 260 mg, aus denen Nabogenin isoliert wurde (s. unten).

Die 4. und 5. Chloroformfraktion und die erste mit Zusatz von $\frac{1}{2}\%$ Methanol eluierten Fraktionen kristallisierten nicht.

Die 2.–6. mit $\frac{1}{2}\%$ Methanol-Zusatz eluierten Fraktionen enthielten zusammen 315 mg Substanz, aus denen Bovosid-D-monoacetat kristallisiert wurde (s. unten).

Isolierung von Nabogenin: Die oben erwähnten rohen Fraktionen gaben nach Kristallisation aus Aceton-Äther 95 mg Kristalle, die nach Umkristallisation aus Methanol bei 250 – 266° schmolzen. $[\alpha]_D^{25} = +34,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,868$ in Chloroform-Methanol 1:1).

$C_{24}H_{32}O_5$ (400,50)	Ber. C 71,97	H 8,05%	Gef. C 72,18	H 7,97%
$C_{24}H_{30}O_5$ (398,49)	Ber. „ 72,33	„ 7,59%		

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 s. Tabelle.

Nabogenin zeigte im Papierchromatogramm dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit (cf. Tabelle) wie Scilliglaucosidin³⁾ und Bovogenin A. Verwendete Substanzmengen: je 5γ . Papier: *Schleicher & Schüll* Nr. 2034a. Stationäre Phase: Wasser. Mobile Phase: Toluol-n-Butanol (95:5). Sichtbarmachen der Flecken: p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure-Reagens²⁾. Beide Gennine geben orange Flecken.

Prüfung auf Zucker: 2 mg Nabogenin in $\frac{1}{2}$ cm³ Methanol und $\frac{1}{2}$ cm³ 2-n. HCl $\frac{1}{2}$ Std. im Dampfbad erhitzt. Methanol im Vakuum abgedampft. Wässrige Lösung 3 mal mit Chloroform ausgezogen und darauf im Vakuum von Chloroformresten befreit, mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung alkalisch gemacht; 3 cm³ *Benedikt*-Reagens⁴⁾ zugegeben; 10 Min. im Dampfbad erhitzt. Das *Benedikt*-Reagens wurde nicht reduziert.

Acetyl-nabogenin: 20 mg Nabogenin wurden in $0,4$ cm³ Pyridin und $0,4$ cm³ Acetanhydrid gelöst und 45 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die Lösung wurde darauf im Vakuum zur Trockne verdampft und 3 mal mit Benzol abgedampft. Aus Aceton-Äther 19 mg Kristalle vom Smp. 224 – 244° . $[\alpha]_D^{25} = +19,7^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,674$ in Chloroform).

$C_{26}H_{34}O_6$ (442,53)	Ber. C 70,56	H 7,74%	Gef. C 70,81	H 7,62%
$C_{26}H_{32}O_6$ (440,52)	Ber. „ 70,89	„ 7,32%		

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : s. Tabelle.

¹⁾ Vgl. Fussnote 6, S. 1565.

²⁾ *A. Katz*, *Pharmac. Acta Helv.* **29**, 369 (1954).

³⁾ Cf. Fussnote 5, S. 1567.

⁴⁾ Bereitet nach der Vorschrift in *L. Hallmann*, *Klinische Chemie und Mikroskopie*, Stuttgart, 1950, p. 180: Kupfersulfat krist. 17,3, Natriumcitrat 173,0, Natriumcarbonat krist. 200,0, Wasser 609,7.

Isolierung von Monoacetyl-bovosid-D: Die oben erwähnten rohen Fraktionen gaben nach Kristallisation aus Aceton-Äther 235 mg feine Kristallnadeln. Auf dem *Kofler*-Block wurden die zuerst klar durchsichtigen Kristalle bei 100–110° trüb; sie schmolzen bei 165–182°, wobei aber stets noch bis 200° kleine, feine Nadelchen in der Schmelze zu beobachten waren. $[\alpha]_D^{25} = -74,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,865$ in Chloroform).

$C_{33}H_{46}O_{11} \cdot 3H_2O$ (672,74)	Ber. H_2O 8,03%	Gef. Gew.-Verl. 7,50%
$C_{33}H_{46}O_{11}$ (618,69)	Ber. C 64,06 H 7,49 $COCH_3$ 6,95%	
	Gef. „ 64,01 „ 7,54 „ 7,09%	

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos \rightarrow gelb \rightarrow orange \rightarrow rosa. Die Substanz erwies sich im Papierchromatogramm in Mengen von 5 γ , 10 γ und 20 γ als einheitlich. Ausführung wie bei Nabogenin beschrieben, jedoch als mobile Phase Toluol-n-Butanol (9:1).

Di-(Tri ?)-acetyl-bovosid-D aus Monoacetyl-bovosid-D: 24 mg rohes Monoacetyl-bovosid-D wurden in 0,5 cm³ Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid gelöst, 45 Min. auf 35° und 60 Min. auf 65–70° erhitzt. Die Lösung wurde darauf im Vakuum zur Trockne verdampft und 3mal mit Benzol abgedampft. Aus Aceton-Äther kantige Körner oder Nadeln vom Smp. 220–231°; nach feinem Zerreiben der Kristalle Smp. 215–228°. Misch-Smp. mit fein zerriebenem Di-(Tri ?)-acetyl-bovosid-D aus Bovosid D vom F. 210–223° (vgl. unten): 216–229°. $[\alpha]_D^{25} = -87,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,861$ in Chloroform).

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : orange \rightarrow rosa – orange \rightarrow rosa.

III. Chloroformextrakt. 5,48 g Chloroformextrakt gaben nach Kristallisation aus Aceton 2,48 g Rohkristallisat, aus dem nach Umkristallisation aus Methanol 950 mg reines Bovosid D vom Smp. 298–304° erhalten wurde.

Die Mutterlaugen wurden an 105 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert, wobei mit Fraktionen von 360 cm³ eluiert wurde. Aus den mit reinem Chloroform und den zwei ersten mit Zusatz von $\frac{1}{2}$ % Methanol eluierten Fraktionen (total 1,285 g) wurden 395 mg Monoacetyl-bovosid-D isoliert.

Di-(Tri ?)-acetyl-bovosid-D aus Bovosid D: 100 mg Bovosid D wurden in 2 cm³ Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid gelöst, 45 Min. auf 35° und 60 Min. auf 65–70° erwärmt, darauf im Vakuum zur Trockne verdampft und 3mal mit Benzol abgedampft. Kristallisation aus Aceton-Äther gab Körner oder Nadeln vom Smp. 221–238°. $[\alpha]_D^{25} = -87,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,958$ in Chloroform).

$C_{35}H_{48}O_{12}$ (660,72)	Ber. C 63,62 H 7,32 $COCH_3$ 13,03%
$C_{37}H_{50}O_{12}$ (702,76)	Ber. „ 63,23 „ 7,17 „ 18,38%
	Gef. „ 63,51 „ 7,46 „ 15,05%

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : orange \rightarrow rosa – orange \rightarrow rosa.

Papierchromatographische Prüfung auf Anwesenheit von Boweiasubstanz E: Ausführung wie bei Nabogenin, jedoch als mobile Phase Toluol-n-Butanol (8:2). Substanzen: 1. Mutterlaugen des vor der Chromatographie auskristallisierten Bovosid D aufgetragen in Flecken von 5 γ , 10 γ , 20 γ und 30 γ . 2. Boweiasubstanz E: 5 γ . Laufdauer: 11 Std.; mobile Phase abgetropft. — Boweiasubstanz E zeigte 3 Flecken: 1. Grüner Flecken am Startpunkt; 2. bläulicher Schimmer; 3. grüner Flecken. Laufstrecken von 2. und 3. verhalten sich wie 0,78:1.

5 γ der Mutterlaugen zeigten keinen der Boweiasubstanz E entsprechenden Flecken. 10 γ und 20 γ der Mutterlaugen zeigten neben dem raschest laufenden Flecken von Boweiasubstanz E einen leichten Schimmer. Mit 30 γ war neben dem raschest laufenden Flecken von Boweiasubstanz E ein deutlicher Flecken sichtbar. Nimmt man an, dass die Empfindlichkeit der Methode den Nachweis bis zu ca. 3 γ Substanz erlaubt, so enthalten die Mutterlaugen von Bovosid D maximal ca. 10% Boweiasubstanz E.

IV. Chloroform-Alkohol-Extrakt. — Isolierung von Bonasid: Der Trokenrückstand der Chloroform-Alkohol-Auszüge (total 11,9 g) wurde aus Methanol-Äther und aus Aceton kristallisiert. Es wurden äusserst schwerlösliche Gemische erhalten, die

nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Nadeln gaben, die mit 84-proz. H_2SO_4 beinahe farblos blieben¹⁾; Smp. 305—313°.

Acetyl-bonasid. 58 mg Bonasid wurden in 1,2 cm³ Pyridin und 1,2 cm³ Acetanhydrid 1 Std. auf 65—70° erhitzt. Darauf wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand in Chloroform-Äther-Gemisch aufgenommen, zweimal mit 2-n. HCl, zweimal mit 2-n. Na_2CO_3 und dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand kristallisierte nach chromatographischer Reinigung an alkalifreiem Al_2O_3 aus Aceton-Äther in Nadeln oder Körnern vom Smp. 219—224°. $[\alpha]_D^{25} = +29,4^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,612$ in Chloroform).

Gef. C 59,04 H 6,46%

UV.-Spektrum s. theoretischer Teil.

Nachweis des Zuckers im Bonasid. 30 mg Bonasid in 1,5 cm³ Methanol und 1,5 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 gelöst; 15 Min. auf Dampfbad erhitzt. Methanol im Vakuum abgedampft. Wässrige Lösung dreimal mit Chloroform-Alkohol-Gemisch-(7:3) ausgezogen. Wässrige Lösung im Vakuum von Chloroformresten befreit, mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 3 cm³ *Benedikt*-Lösung 5 Min. gekocht: Gelbes Sediment in der Lösung.

V. Acetyl-bovogenin-A. Zum Vergleich mit Acetyl-nabogenin wurde das bisher nicht beschriebene Acetyl-bovogenin-A bereitet. 10 mg Bovogenin A wurden in 0,1 cm³ Pyridin und 0,1 cm³ Acetanhydrid gelöst und 1 Std. auf 70° erhitzt. Darauf wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und dreimal mit Aceton abgedampft. Der schaumige Trockenrückstand gab aus Aceton 7 mg Nadeln vom Smp. 234—244°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton Smp. 256—276°; $[\alpha]_D^{25} = -10,8^\circ \pm 8^\circ$ ($c = 0,231$ in Methanol).

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und IR.-Spektrum s. theoretischer Teil.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

In neuerdings untersuchten Zwiebeln von *Bowiea volubilis Harvey* wurden neben dem schon früher aufgefundenen Glykosid Bovosid D drei neue herzkaktive Substanzen isoliert: Eine davon wurde als ein Monoacetyl-bovosid-D erkannt; eine weitere ist ein Aglykon der Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5$; die dritte ein Glykosid, dessen Summenformel noch nicht ermittelt wurde. Die Acetyl-Derivate der neuen Verbindungen, sowie Acetyl-bovogenin-A werden beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ Weniger reine Fraktionen zeigten bräunliche Farbreaktionen. Einige noch uneinheitliche Fraktionen gaben eine dunkelviolette Farbe.
