

Natriumacetat enthielt, 55 Std. bei $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte analog derjenigen des Reaktionsgemisches nach der Solvolyse. Zur Analyse wurde das Cyclodecen im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausbeute 415 mg (91% d. Th.).

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H + D 13,13% Gef. C 86,78 H + D 12,88%
Atom-% D¹⁶): gef. 0,025.

Zusammenfassung.

Aus Cyclodecanon-[1,2-¹⁴C₂] (II)⁴ wurde das Cyclodecanol-[1,2-¹⁴C₂]-p-toluolsulfonat (IV) hergestellt. Das aus dem letzteren durch Solvolyse in wasserfreier Essigsäure erhaltene Gemisch von eis- und trans-Cyclodecen (Vc, t), welches das Hauptreaktionsprodukt darstellt, oxydierte man mit Osmium(VIII)-oxyd zu den entsprechenden Cyclodecadiolen-(1, 2) (VIc, t). Der systematische Abbau dieser beiden Verbindungen erlaubte die Radioaktivitätsverteilung in den stereoisomeren Cyclodecenen festzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein grosser Teil der Solvolyse transanular unter 1,5- bzw. 1,6-Hydrid-Verschiebung verläuft.

Organisch-chemisches-Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁶) Zur Bestimmung des Deuterium-Gehaltes wurde das bei der trockenen Verbrennung¹⁵) erhaltene Wasser nach *D. H. W. Den Boer & W. A. J. Borg*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 120 (1952), mit amalgamiertem Magnesium bei 450° reduziert und das entstehende Wasserstoff-Deuterium-Gemisch mit einem *Consolidated-Nier-Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21-201* analysiert.

58. Über die Glykoside von *Bowiea volubilis Harvey*¹⁾.

9. Mitteilung.

Glykoside und Aglycone, 173. Mitteilung²⁾
von A. Katz³⁾.

(26. I. 57.)

Im Hinblick auf Versuche zur Abklärung der Konstitution von Bovosid D interessierte uns die partielle Dehydrierung der Hydroxymethylgruppe C-19 in Steroiden zur Aldehydgruppe. Eine solche Dehydrierung wurde von *M. Ehrenstein et al.*⁴⁾ an $3\beta, 5, 19$ -Trihydroxy-

¹⁾ 8. Mitt.: *A. Katz*, Experientia **12**, 285 (1956).

²⁾ 172. Mitt.: *R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **40**, 305 (1957).

³⁾ Herr W. Zürcher war bei der Ausführung der Experimente in gewissenhafter und geschickter Weise behilflich.

⁴⁾ *M. Ehrenstein, A. R. Jonsohn, P. C. Olmsted, V. I. Vivian & M. A. Wagner*, J. org. Chemistry **15**, 264 (1950).

ätiensäure-äthylester mit CrO_3 in Essigsäure vorgenommen; die Ausbeute an $3\beta,5$ -Dihydroxy-19-oxo-ätiensäure-äthylester betrug ca. 5 %. Da wir für die beabsichtigten Versuche auf bessere Ausbeuten angewiesen sind, ist diese Methode für uns nicht geeignet. Wir versuchten deshalb die partielle Dehydrierung mit tert. Butylchromat⁵⁾⁶⁾ zu erreichen, wobei uns hauptsächlich interessierte, ob das Reagens selektiv an C-19 dehydrierend eingreift, oder ob grössere Mengen von Nebenprodukten entstehen. Als Modellsubstanzen dienten Bovosidol A⁷⁾ (I), Bovosidol D⁸⁾ (III) und Scilliglaukosidin-19-ol (V)⁹⁾.

Sehr befriedigend verlief die Dehydrierung von Bovosidol A. Das Reaktionsprodukt bestand zu 100%¹¹⁾ aus neutralen Produkten. Im Papierchromatogramm konnte neben Bovosidol A (I) und Bovosid A (II)¹²⁾ eine etwas langsamer laufende Substanz nachgewiesen werden. Diese scheint aber nur in Spuren vorhanden zu sein und wurde nach Chromatographie des Gemisches an Al_2O_3 nicht mehr gefunden. Die chromatographische Trennung des Reaktionsproduktes an Al_2O_3 lieferte 47 % als Bovosid-A-Fraktionen (40 % kristallisiert), 10 % als Mischfraktionen von Bovosid A und Bovosidol A und 37 % als Bovosidol-A-Fraktionen (32 % kristallisiert). Die eingesetzte Substanz wurde also zu ca. 90 % als Ausgangsmaterial oder als 19-Dehydroverbindung erhalten.

Ähnlich verlief die Dehydrierung von Bovosidol D (III), die auch nur zu neutralen Reaktionsprodukten führte. Die bei der chromatographischen Trennung an Al_2O_3 erhaltenen Bovosid-D-Fraktionen (IV)¹³⁾ betrugen 37 % (30 % kristallisiert), die Bovosidol-D-Fraktionen 32 % (27 % kristallisiert), die Mischfraktionen 14 %. Ein Teil der letztgenannten zeigten im Papierchromatogramm noch eine weitere, unidentifizierte Substanz, die aber in einer maximalen Menge von 2 % vorhanden sein dürfte. Es wurden also ca. 80 % des verwendeten Bovosidol D wieder als solches oder als 19-Dehydroverbindung gefunden.

Weniger einheitlich verlief die Dehydrierung von Scilliglaukosidin-19-ol (V) unter den verwendeten Bedingungen. Chromatographische Trennung des rohen Reaktionsproduktes an Al_2O_3 gab keine einheitlichen Fraktionen. Papierchromatographisch konnte in ihnen

⁵⁾ R. V. Oppenauer & H. Oberrauch, *Anales Assoc. quim. argentina* **37**, 246 (1949); *Chem. Abstr.* **44**, 3871 (1950).

⁶⁾ Darstellung des Butylchromates nach K. Heusler & A. Wettstein, *Helv.* **35**, 284 (1952).

⁷⁾ A. Katz, *Helv.* **36**, 1417 (1953).

⁸⁾ A. Katz, *Helv.* **37**, 451 (1954).

⁹⁾ A. Stoll, A. von Wartburg & J. Renz, *Helv.* **36**, 1531 (1953), stellten Scilliglaukosidin-19-ol durch Reduktion nach Meerwein-Ponndorf von Scilliglaukosidin her; kürzlich wurde es aus Hellebrigenin hergestellt¹⁰⁾.

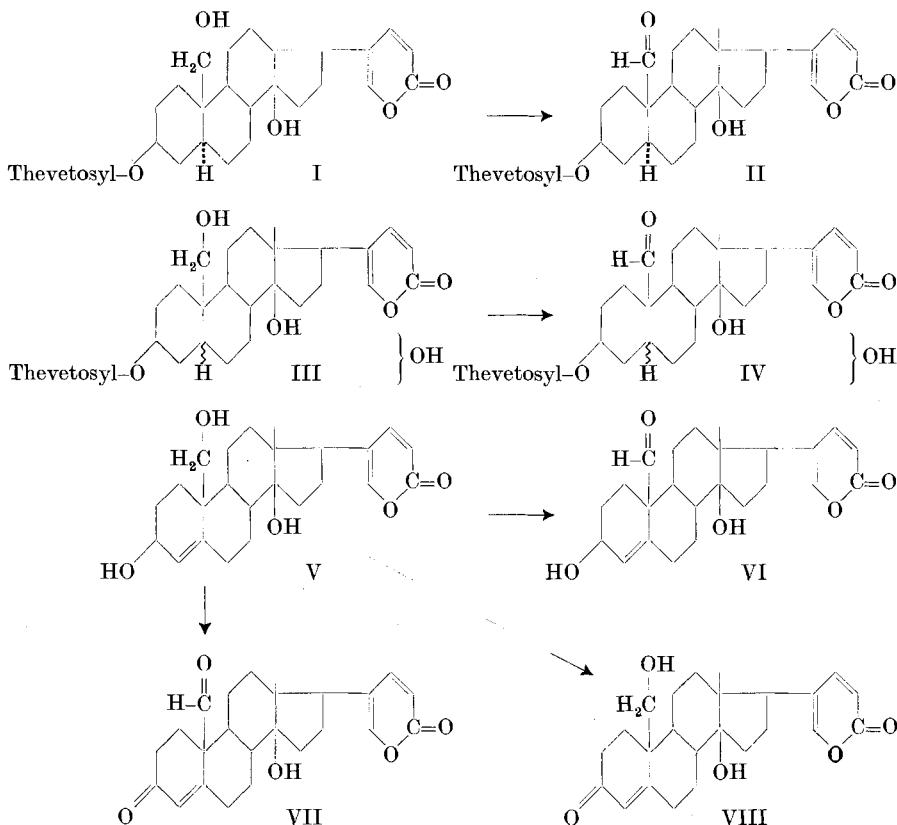
¹⁰⁾ A. Katz, *Exper.* **12**, 285 (1956).

¹¹⁾ Alle %-Zahlen beziehen sich auf eingesetztes Ausgangsmaterial.

¹²⁾ A. Katz, *Helv.* **33**, 1420 (1950).

¹³⁾ A. Katz, *Helv.* **36**, 1344 (1953); R. Tschesche & K. Sellhorn, *Chem. Ber.* **86**, 54 (1953).

Scilliglaucosidin (VI)¹⁴), 3-Dehydro-scilliglaucosidin (VII)¹⁰), Scilliglaucosidin-19-ol (V) und 3-Dehydro-scilliglaucosidin-19-ol (VIII)¹⁵) nachgewiesen werden¹⁶). Saure Produkte wurden auch hier nicht in wesentlichen Mengen gebildet.



Ich danke Herrn Prof. *T. Reichstein* für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

¹⁴⁾ A. Stoll, W. Kreis & A. von Wartburg, Helv. **35**, 2513 (1952), erhielten Scilliglaucosidin bei der hydrolytischen Spaltung des Glykosids Scilliglaucosid aus den Zwiebeln von *Scilla maritima*. Kürzlich wurde es auch in gewissen Zwiebeln von *Bowiea volubilis* nachgewiesen^{14b)}.

¹⁵⁾ A. Stoll, A. von Wartburg & J. Renz, Helv. **36**, 1531 (1953), stellten diese Verbindung durch Dehydrierung von Scilliglaucosidin-19-ol mit Al-Isopropylat und Cyclohexanon dar.

¹⁶⁾ Tert. Butylchromat eignet sich nach *A. Stöll, J. Renz & A. Brack, Helv. 34, 2301 (1951)*, zur Dehydrierung von Scillarenin zu 3-Dehydro-scillarenin, doch werden keine Reaktionsbedingungen angegeben. Um vollständige Dehydrierung an C-3 zu erreichen, muss vermutlich bei höherer Temperatur als 20° gearbeitet werden. Wir hielten es deshalb für der Mühe wert zu versuchen, partielle Dehydrierung an C-19 bei Zimmertemperatur zu erreichen. Ob es möglich ist, durch günstigere Wahl der Versuchsbedingungen die Bildung von 3-Dehydroverbindungen zu unterdrücken, konnten wir wegen Materialmangel nicht entscheiden.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in hier benützter Ausführungsform ca. $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden $\frac{1}{2}$ Std. bei $65-70^\circ$ und 0,1 Torr getrocknet.

Ausführung der Papierchromatogramme: Sichtbarmachen der Flecken mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens¹⁷⁾. Papier: *Schleicher & Schüll* 2043a. Stationäre Phase: Wasser. Mobile Phase: wassergesättigte Toluol/n-Butanol-Gemische; für Bovosid A, Bovosidol A, Bovosid D und Bovosidol D 20-proz. n-Butanol; für Scilliglaucosidin usw. 5-proz. n-Butanol.

Bovosid A (II) aus Bovosidol A (I): 50 mg papierchromatographisch reines Bovosidol A wurde in $\frac{1}{2}$ cm³ tert. Butanol und 3 cm³ CHCl₃ gelöst und in Abständen von 3 Std. fünfmal mit je 0,2 cm³ einer Lösung von tert. Butylechromat in CCl₄⁶⁾ (1-proz. bezogen auf CrO₃-Gehalt) versetzt. Nach 24 Std. Stehen bei ca. 20° wurden 3 cm³ Methanol zugegeben und weitere 16 Std. bei ca. 20° stehengelassen¹⁸⁾. Nach Verdünnen auf 15 cm³ mit Chloroform wurde einmal mit 1-n. NaHSO₃-Lösung, einmal mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung, zweimal mit Wasser gewaschen. Die wässerigen Waschflüssigkeiten wurden zweimal mit CHCl₃ ausgezogen. Die Chloroformauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und gaben nach Eindampfen im Vakuum 52 mg eines gelben, schaumigen Rückstandes, der sich aus Aceton-Äther kristallisierten liess. Papierchromatographische Untersuchung der Kristalle zeigte, dass sie aus einem Gemisch von Bovosid A und Bovosidol A bestanden. Die Mutterlauge enthielt Bovosid A und einen Flecken, der etwas langsamer lief als Bovosid A. Zur chromatographischen Trennung des Gemisches wurden Kristalle und Mutterlaugen wieder vereinigt und auf eine Säule von 1,5 g Al₂O₃ gegossen. Elution mit Fraktionen à 5 cm³ gab folgendes Resultat:

Benzol-Chloroform-Gemisch 1:2 und reines Chloroform eluierten insgesamt 23,5 mg Substanz, die aus Aceton-Äther 20 mg kristallisiertes, papierchromatographisch reines Bovosid A gab. Smp. 232—256°. $[\alpha]_D^{24} = -71,6^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,998 in Methanol).

Die mit CHCl₃ + 1/8% CH₃OH eluierten Fraktionen zeigten im Papierchromatogramm jeweils einen Flecken von Bovosid A und Bovosidol A. Sie wogen insgesamt 5 mg.

Die mit Zusatz von 1/4%, 1/2% und 2% CH₃OH eluierten Fraktionen enthielten insgesamt 18,5 mg Substanz, welche nach Kristallisation aus Aceton-Äther 16 mg papierchromatographisch reines Bovosidol A gaben.

Bovosid D (III) aus Bovosidol D (IV): Zu einer Lösung von 42 mg papierchromatographisch reinem Bovosidol D in 1 cm³ tert. Butanol und 3 cm³ Chloroform wurden 0,8 cm³ einer Lösung von tert. Butylechromat in CCl₄⁶⁾ (1-proz. bezogen auf CrO₃-Gehalt) gegeben. Die anfangs klare, später trübe Lösung wurde 44 Std. bei ca. 20° geschüttelt. Nach Zugabe von 3 cm³ Methanol wurde 24 Std. bei ca. 20° stehengelassen. Darauf wurde mit 10 cm³ Chloroform verdünnt und die Lösung einmal mit 1-n. NaHSO₃-Lösung, einmal mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die wässerigen Waschflüssigkeiten wurden zweimal mit Chloroform-Alkohol 9:1 ausgezogen. Die Chloroformauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der beinahe weisse Trockenrückstand wog 42 mg. Chromatographische Trennung an 1,5 g Al₂O₃ gab folgendes Bild:

Chloroform, rein und mit Zusatz von 1/4%, 1/2% und 1% Methanol, eluierte insgesamt 15,5 mg Substanz, die aus Aceton-Äther 14 mg kristallisiertes, papierchromatographisch reines Bovosid D gab. Smp. 308—317°. $[\alpha]_D^{24} = -70,0^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,773 in Methanol).

Zwei weitere mit 1% und zwei mit 2% Methanolzusatz eluierte Fraktionen enthielten 5,5 mg eines Gemisches von Bovosid D und Bovosidol D. Die letztgenannten Frak-

¹⁷⁾ A. Katz, Pharmac. Acta Helv. **29**, 369 (1954).

¹⁸⁾ Ein anderer Ansatz wurde ohne vorherige Zugabe von Methanol aufgearbeitet, wobei praktisch dasselbe Resultat erhalten wurde. Vorsichtshalber haben wir jedoch bei den anderen Substanzen dennoch die Methanolbehandlung nicht weggelassen.

tionen zeigten im Papierchromatogramm noch einen dritten Fleck, der etwas langsamer als Bovosidol D lief.

Die folgenden mit 2% und die mit 3% Methanolzusatz eluierten Fraktionen enthielten insgesamt 13,5 mg Substanz. Kristallisation aus Methanol-Äther gab 11,5 mg papierchromatographisch reines Bovosidol D.

Dehydrierung von Scilliglaucosidin-19-ol (V): 20 mg Scilliglaucosidin-19-ol¹⁹⁾ wurden in 0,25 cm³ tert. Butanol und 1 cm³ Chloroform gelöst und viermal in Abständen von je 3 Std. 0,08 cm³ 1-proz. tert. Butylchromat-Lösung in CCl₄⁶⁾ (1-proz. bezogen auf CrO₃) versetzt. Nach 24 Std. Stehen bei ca. 20° wurde die hellbraune, schwach trübe Lösung mit 0,5 cm³ Methanol versetzt und weitere 24 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung wurde mit 3 cm³ Chloroform verdünnt und darauf einmal mit 1-n. NaHSO₃-Lösung, einmal mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung, zweimal mit H₂O gewaschen. Die wässrigen Waschflüssigkeiten wurden noch zweimal mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der stark gelbe Trockenrückstand wog 21 mg. Er wurde an 1 g Al₂O₃ chromatographiert. Die Eluate wurden aus Aceton-Äther kristallisiert und die Kristalle papierchromatographisch untersucht.

Die ersten mit reinem Chloroform eluierten Fraktionen enthielten Scilliglaucosidin (VI) und 3-Dehydro-scilliglaucosidin (VII).

Die späteren mit reinem Chloroform eluierten Fraktionen enthielten Scilliglaucosidin (VI) und 3-Dehydro-scilliglaucosidin-19-ol (VIII).

Die mit ¼% Methanol-Zusatz eluierten Fraktionen enthielten 3-Dehydro-scilliglaucosidin-19-ol (VIII).

Die mit ½% Methanol-haltigen Fraktionen enthielten Gemische von 3-Dehydro-scilliglaucosidin-19-ol (VIII) und Scilliglaucosidin-19-ol (V). Die 1% und 2% Methanol-haltigen Fraktionen eluierten Scilliglaucosidin-19-ol (V).

Zusammenfassung.

Dehydrierung von Bovosidol A und Bovosidol D mit tert. Butylchromat führte zu Bovosid A und Bovosid D. Ca. 50% des Ausgangsmaterials wurden unverändert zurückgewonnen. Nebenprodukte wurden praktisch keine gebildet. Bei derselben Dehydrierungs-Prozedur wurde Scilliglaucosidin-19-ol nicht nur an C-19, sondern auch an C-3 angegriffen. Im Reaktionsprodukt konnten papierchromatographisch Ausgangssubstanz, Scilliglaucosidin, 3-Dehydro-scilliglaucosidin-19-ol und 3-Dehydro-scilliglaucosidin nachgewiesen werden.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁹⁾ Aus Hellebrigenin hergestellt, cf.¹⁰⁾.
