ist auch ähnliches Festhaften der festen starken Base wie NaOH bzw. KOH an der Glaswand beim Lösen mit destilliertem Wasser zu erwähnen. Die starke Agglomeration der freien Kat- und Anionen-austauscherkörnchen (Mischbettbildung) könnte auch einen Schlüssel zur oben erwähnten Erscheinung bieten; vgl. dazu SENO, M., u. T. YAMABE: Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1002 (1961).

Zur Konstitution des Fragilins

Vor kurzem haben wir über die Isolierung eines neuen Phenolglykosids (Fragilin) aus der Rinde von *Salix fragilis* L. berichtet, das als Monoacetylderivat des Salicins erkannt werden konnte^{1a)}. Die Stellung des Acylrestes an der Glucosemolekel blieb zunächst ungeklärt. Sie läßt sich — wie von uns auch am Beispiel des Salireposids gezeigt werden konnte^{1b)} — durch vollständige Methylierung des Glykosids, anschließende Spaltung und Identifizierung der gebildeten Methylglucose bestimmen. Da die bisher in *Salix*- und *Populus*-Arten gefundenen acylierten Glykoside den Säurerest entweder in 2- oder 6-Stellung der Glucosemolekel tragen, ist mit dem Auftreten von 3, 4, 6- bzw. 2, 3, 4-Trimethylglucose zu rechnen. Nach Untersuchungen von PEARL und DARLING²⁾ ist bei den in 2-Stellung der Glucose acylierten Glykosiden bereits in schwach alkalischen Milieu eine Wanderung des Acylrestes in die 6-Stellung zu beobachten. Es mußte daher zunächst geprüft werden, ob im vorliegenden Fall unter den Bedingungen der Methylierung eine solche Umlagerung stattfindet. Dazu wurde eine Lösung von 20 mg Fragilin in 1 ml Dimethylformamid mit 50 mg Silberoxid 12 Std geschüttelt. Aus dem Ansatz konnte das Glykosid unverändert wiedergewonnen werden; eine Acylwanderung konnte nicht beobachtet werden. Durch Magnesiumoxid wird Fragilin in wäßriger Lösung rasch in Salicin und Essigsäure gespalten.

Zur Bestimmung der Stellung des Acetylrestes wurde das Glykosid mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid als Lösungsmittel permethyliert³⁾. Der Ansatz wurde in wäßrig-methanolischer Lösung durch zweistündiges Kochen mit 5%iger Schwefelsäure hydrolysiert, anschließend auf dem Wasserbad von Methanol befreit und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Zentrifugieren papierchromatographisch mit den Verteilungsmitteln n-Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) und Wasser/n-Butanol/Tetrachlorkohlenstoff (4:4:3) auf Schleicher u. Schüll 2043 b mgl. (aufsteigend) auf Methylzucker geprüft. Als Vergleichssubstanzen wurden verwendet: 2,3,4,6-Tetramethylglucose, 2,3,4-Trimethylglucose, 3,4,6-Trimethylglucose und Glucose. Die Sichtbarmachung erfolgte durch längeres Erhitzen der mit Anilinphthalat besprühten Chromatogramme im Trockenschrank auf 110° C. Neben geringen Mengen 2,3,4,6-Tetramethylglucose konnte als Hauptprodukt der Spaltung des permethylierten Fragilins 2,3,4-Trimethylglucose nachgewiesen werden. Der Acetylrest ist demzufolge in 6-Stellung an die Glucosemolekel gebunden. Fragilin konnte damit als 6-Acetylderivat des Salicins charakterisiert werden.

Leipzig, Pharmazeutisches Institut der Universität

H. THIEME

Eingegangen am 28. Februar 1964

¹⁾ THIEME, H.: Naturwissenschaften a) 50, 477 (1963); b) 51, 291 (1964). — ²⁾ PEARL, I.A., u. S.F. DARLING: Arch. Biochem. Biophys. 102, 33 (1963). — ³⁾ KUHN, R., H. TRISCHMANN u. I. LÖW: Angew. Chem. 67, 32 (1955).

Quantitative Bestimmungen der einzelnen Kollagenfraktionen der Haut nach Anwendung von Resochin und Progesteron

Durch quantitative Bestimmung der Kollagen-Fraktionen sowie durch Untersuchung des Kollagen-Stoffwechsels mit Hilfe von ¹⁴C-Glycin bei *lathyrischen*, und zwar mit β -Aminopropionitril behandelten, sowie bei mit Prednison behandelten Ratten konnte folgendes festgestellt werden:

Durch β -Aminopropionitril wird die Kollagen-Synthese beschleunigt und der Übergang vom löslichen in unlösliches Kollagen verzögert¹⁾. Hingegen wird umgekehrt durch Prednison die Kollagen-Synthese verzögert und der Übergang vom löslichen in unlösliches Kollagen beschleunigt²⁾.

An dieser Stelle berichten wir über den Einfluß von „Resochin“® sowie „Progesteron“*) auf das quantitative Verhalten der einzelnen Kollagen-Fraktionen bei der Ratte.

Angesetzt wurde eine Versuchsreihe mit 22 etwa 80 g schweren, weiblichen Albino-Ratten derselben Haltung. Resochin-Diphosphat und Progesteron wurden entsprechend der Tabelle 1 zugeführt:

Tabelle 1. Dosierung der Zugaben
Die Zahl der Tiere betrug je 5, bei den Kontrollen 7

Wirkstoff und Applikationsart	Versuchsdauer	Menge (mg)	
		je Tag	gesamt
Resochin-Diphosphat per os	14 Tage	10	140
Resochin-Diphosphat per os	14 Tage	15	210
Progesteron i. m.	14 Tage	0,5	7
Kontrolltiere	14 Tage	—	—

Die angewandten chemischen Kollagen-Bestimmungsmethoden waren dieselben wie in unseren vorausgehenden Untersuchungen^{1), 2)}.

Ergebnisse: Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, wurden bei den Ratten der geschilderten Versuchsanordnung das *neutralsalz-lösliche* und das *säurelösliche Kollagen* am stärksten durch

Tabelle 2. Kollagen und nichtkollagenes Eiweiß in Häuten von unbehandelten, mit Resochin® sowie mit Progesteron behandelten Ratten

Ratten, behandelt mit	Nicht kollagenes Eiweiß ^{a)}	Gesamt-kollagen ^{b)}	Kollagen (in mg/100 mg Gesamtkollagen) ^{c)}		
	in mg/100 feuchter Haut		neutral-salzlöslich	säure-löslich	un-löslich
Unbehandelt.	14,8 ± 1,5	17,2 ± 2,2	5,9 ± 1,7	5,2 ± 1,2	70 ± 8
Resochin- 10mg	18,0 ± 4,2	14,9 ± 3,2	6,4 ± 1,5	7,8 ± 3,1	78 ± 7
Diphosphat/15mg	17,4 ± 3,6	16,6 ± 2,4	7,0 ± 1,4	8,2 ± 1,2	82 ± 5
Progesteron 0,5mg	17,1 ± 2,8	15,3 ± 3,6	10,5 ± 2,0	9,0 ± 1,9	74 ± 9

a) Berechnet aus Gesamtstickstoff der Haut minus Kollagenstickstoff.

b) Berechnet aus Hydroxyprolinegehalt der Haut mal 7,46.

c) Gesamtkollagen, berechnet aus dem Hydroxyprolinegehalt der feuchten Haut.

Progesteron erhöht, wobei diese Erhöhung die von uns bereits auch schon früher beobachtete³⁾ gleichläufige Steigerung der beiden Fraktionen durch Resochin® offenbar noch übertrifft. Mithin lassen sich auf jeden Fall sowohl durch Resochin® als auch durch Progesteron deutliche Veränderungen einzelner Kollagen-Fraktionen bewirken, und zwar in dem Sinne, daß durch Resochin® wie durch Progesteron das Verhältnis des löslichen zum reifen Kollagen deutlich zu den Vorstufen hin verschoben wird. Die Aufklärung weiterer Einzelheiten dieser Verschiebungen durch radioaktiv markierte Substanzen wird angestrebt.

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der hierfür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Mainz, Hautklinik der Universität (Direktor: Prof. Dr. G.W. KORTING), und Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität (Direktor: Prof. Dr. U. HOFMANN)

H. HOLZMANN, G.W. KORTING, F. HAMMERSTEIN, K.H. STECHER, M. DURRUTI, P. IWANGOFF und K. KÜHN

Eingegangen am 17. Februar 1964

*) Verabfolgt als Proluton® (Schering AG).

¹⁾ KÜHN, K., M. DURRUTI, P. IWANGOFF, F. HAMMERSTEIN, K.H. STECHER, H. HOLZMANN u. G.W. KORTING: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. (im Druck). — ²⁾ KÜHN, K., P. IWANGOFF, F. HAMMERSTEIN, K.H. STECHER, M. DURRUTI, H. HOLZMANN u. G.W. KORTING: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. (im Druck). — ³⁾ KÜHN, K., H. HOLZMANN u. G.W. KORTING: Naturwissenschaften 49, 134 (1962).

Über neue Anthrachinonglykoside aus der Faulbaumrinde

In den methanolischen Auszügen von Cortex Frangulae (*Rhamnus Frangula* L.) und Cortex Cascariae sagradae (*Rhamnus Purshiana* DC. = amerikanischer Faulbaum) des Handels lassen sich dünnstichtchromatographisch auf Kieselgel- oder Polyamidplatten außer den bereits bekannten Verbindungen noch mindestens 6 weitere Anthrachinonverbindungen nachweisen¹⁾, die bisher noch nicht beschrieben wurden. Die Isolierung eines Teils davon gelang durch Chromatographie an Polyamidsäulen, die Identifizierung durch CH-Analyse, Darstellung von Acetaten, Überführung in Methylprodukte sowie durch den Schmelzpunkt-, UV- und IR-Vergleich mit anderweitig isolierten oder von uns synthetisierten Verbindungen.