

Zusammenfassung.

Es wird gefunden, dass die durch INH verursachte Wachstumshemmung von Tbc-Kulturen, die durch Thiophen-2-carbonsäurehydrazid aufgehoben wird, wieder auftritt, wenn Cu^{++} -Ionen zugesetzt werden. In solchen Kulturen tritt auch das mit dem Vorhandensein resistenter Keime in Zusammenhang gebrachte Wachstum nach 3 Wochen nicht auf.

Hygienische Anstalt der Universität Basel,
Lepetit S.A., Milano,
Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

130. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus divaricatus* (Lour.) Hook. et Arn.

Glykoside und Aglykone. 112. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(8. VI. 53.)

Das Verbreitungsgebiet der Gattung *Strophanthus* ist auf Afrika und den südlichen Teil Asiens beschränkt. Während über die afrikanischen Arten bereits zahlreiche genaue Untersuchungen vorliegen, ist über die asiatischen bisher wenig bekannt. Bei einigen wurde festgestellt, dass sie strophanthinartige Wirkung besitzen, doch ist uns über Isolierung reiner Stoffe daraus nichts bekannt. Wir berichten hier über die Analyse der Samen von *Strophanthus divaricatus* (Lour.) Hook. et Arn.²⁾ Diese Art ist besonders im südlichen China verbreitet, also in einer subtropischen Gegend, während die meisten anderen *Strophanthus*-Arten auf die eigentlichen Tropen beschränkt sind.

Beschaffung des Ausgangsmaterials. Die Samen verdanken wir den Bemühungen von Herrn R. E. Dean, Superintendent, Gardens Department Hong Kong, und Herrn H. C. Tang am gleichen Institut³⁾. Wir erhielten im ganzen 500 g. Davon wurden 300 g (erste

¹⁾ 111. Mitteilung: H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 985 (1953).

²⁾ Nach Angaben von Herrn J. Monachino, Botanical Garden New York, dem wir dafür bestens danken möchten, sind die folgenden Bezeichnungen mit *S. divaricatus* synonym: *S. dichotomus chinensis* Ker., *S. divergens* R. Grah., *Emeritia divaricata* Roem & Schult., *Faskia divaricata* Lour. ex Gomes, *Pergularia divaricata* Lour., *Periploca divaricata* Spreng., *Streptocaulon divaricata* G. Don, *Vallaris*(?) *divaricata* G. Don. Nach Angabe von Herrn R. E. Dean, Hongkong, soll dies auch für *Strophanthus alterniflorus* (Lour.) Spreng. gelten.

³⁾ Wir möchten den Herren R. E. Dean & H. C. Tang auch hier unseren besten Dank für dieses wertvolle Material und die weiteren sehr nützlichen Angaben aussprechen.

Sendung) am 27. Dezember 1950 und 200 g (zweite Sendung) im Februar 1951 in der Umgebung von Hongkong gesammelt. Sie erreichten uns im Januar und April 1951 in ausgezeichnetem Zustand zusammen mit den zugehörigen Herbarbelegen (vgl. Fig. 1—4)¹⁾. Von Herrn *Dean* erhielten wir dazu unter anderem noch die folgenden Angaben:

S. divaricatus ist die einzige in Hongkong vorkommende *Strophanthus*-Art. Er wächst auf der Insel und auf dem benachbarten Festland in offenem Gelände als niedriger, stark verzweigter Strauch, in Felsklüften oder bewaldeten Stellen als kletternde Liane. Die Pflanze ist ziemlich häufig und blüht reichlich (Hauptblütezeit März bis Mitte Mai, vereinzelt Blüten auch früher und später), produziert aber in der Umgebung von Hongkong nur wenig Früchte. Im Dezember 1950 trugen nur ca. 10% der Pflanzen solche, und von diesen jede nur 1—2 Stück. — Die grünen Früchte sind schon im Juli und August auffallend, sie werden aber erst im Dezember und Januar reif. Das Klima von Hongkong ist subtropisch und weitgehend vom Monsun beherrscht, der Winter ist kühl und trocken, der Sommer heiss und feucht. Jährliche Regenmenge ca. 2135 mm, $\frac{3}{4}$ davon in den Monaten Mai bis September. Mittlere Monatstemperaturen schwanken zwischen 14° im Februar und 28° im Juli. Der Boden von Hongkong ist fast ausschliesslich vulkanischen Ursprungs, arm an Nährsalzen und organischer Substanz. Die Oberflächenschicht der Stellen, wo diese Pflanzen wachsen, ist eine graue, sandige, stark saure Erde, die Wasser wenig zurückhält. Die Analyse einer Probe nicht kultivierten Bodens der Hügeregion gab folgende Zahlen:

SiO ₂	43,90%	MgO	0,39%
Al ₂ O ₃	34,41%	K ₂ O	0,70%
Fe ₂ O ₃	3,23%	Na ₂ O	0,30%
TiO ₂	0,25%	Veraschungsverlust	17,00%
MnO	0,01%	H ₃ PO ₄	0,19%
CaO	0,00%		

Auch die afrikanischen *Strophanthus*-Arten wurden, soweit wir feststellen konnten, bisher immer auf Granit, Gneis oder Lateritunterlage und nie auf Kalk angetroffen. Dies ist allerdings noch kein Beweis dafür, dass sie keinen Kalk vertragen.

Extraktion der Samen. Wie in früheren Fällen wurden die Samen nach Fermentierung untersucht. Wir verzichteten also auf die Isolierung der in *Strophanthus* Samen meistens enthaltenen Polyglykoside, liessen die in den Samen enthaltenen Fermente zur Einwirkung gelangen und untersuchten die dabei entstandenen Monoglykoside. Die Samen wurden in 2 Portionen genau nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ extrahiert, wobei die folgenden Mengen an Extrakten erhalten wurden.

Der rohe Ätherextrakt wurde zur Entfernung von Fettresten zunächst zwischen Petroläther und wässrigem Methanol verteilt. Die aus dem wässrigen Methanol regenerierten Anteile werden als „gereinigter Ätherextrakt“ bezeichnet. — Durch Chromatographie und

¹⁾ Nach Abschluss dieser Arbeit erhielten wir eine weitere Probe gleicher Samen als Geschenk von Herrn Dr. *R. Major, Merck & Co.*, Rahway, N. J., USA., wofür auch hier bestens gedankt sei. Diese Samen werden für Gewinnung weiteren Materials sehr nützlich sein.

²⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1951).

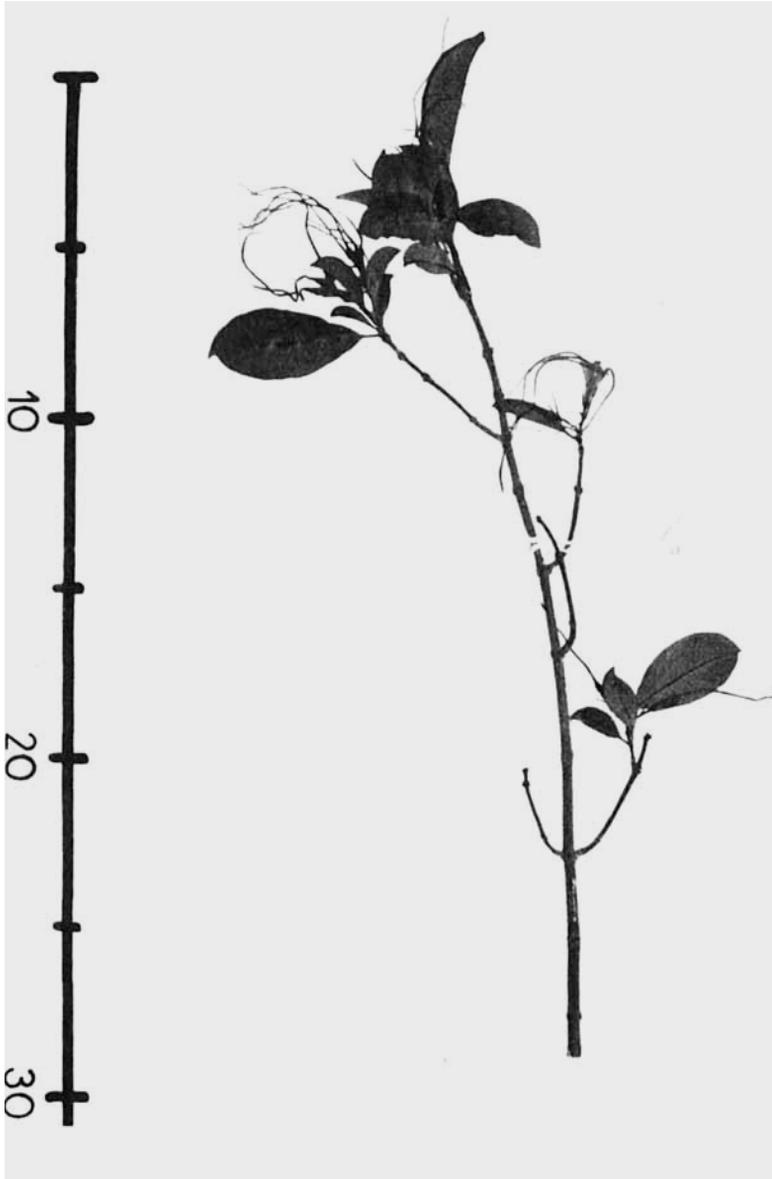


Fig. 1.

Strophanthus divaricatus (Lour.) Hook. et Arn. Herbarmuster mit Blüten.
H. C. Tang, Nr. 102. Gesammelt 30. März 1949 auf Hongkong Isl.

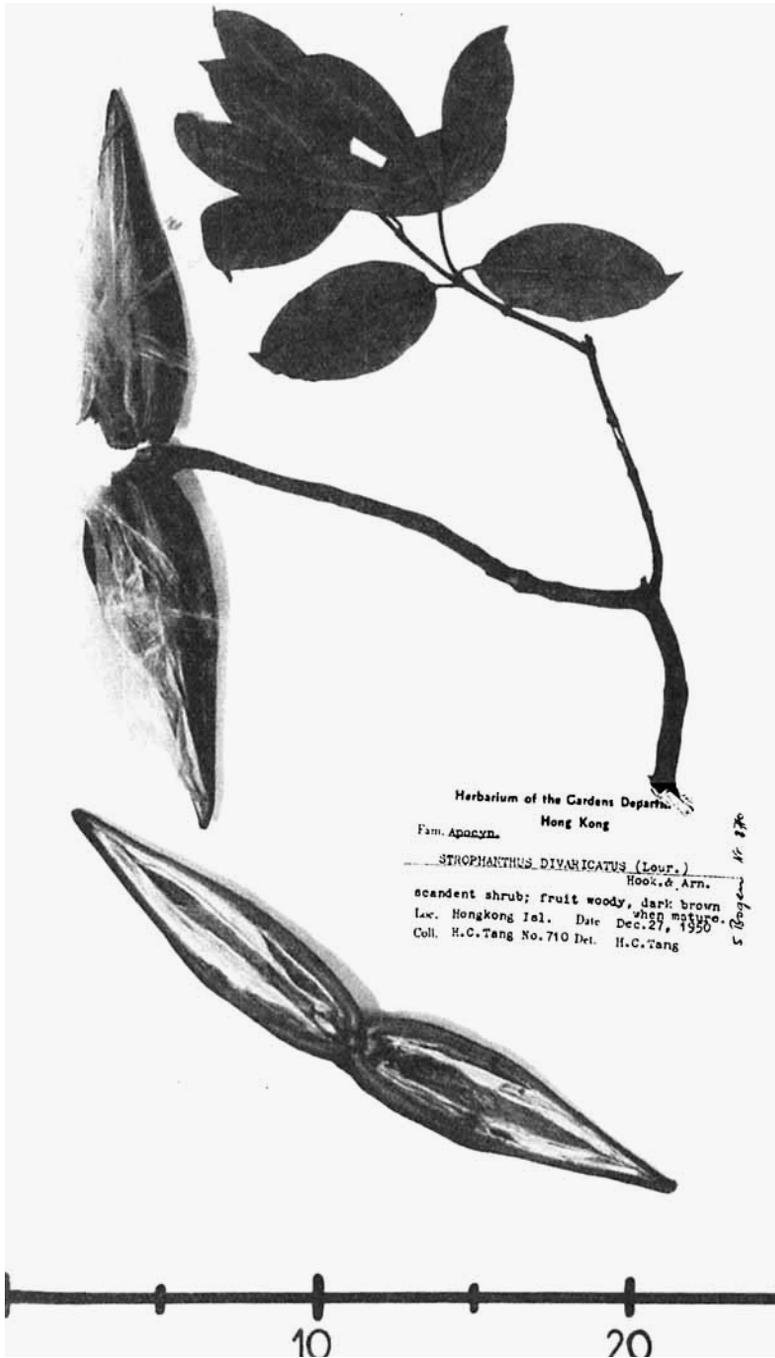


Fig. 2.

Strophanthus divaricatus (Lour.) Hook. et Arn. Herbarmuster mit zwei reifen Früchten. H. C. Tang, Nr. 710. Gesammelt 27. Dezember 1950 auf Hongkong Isl.

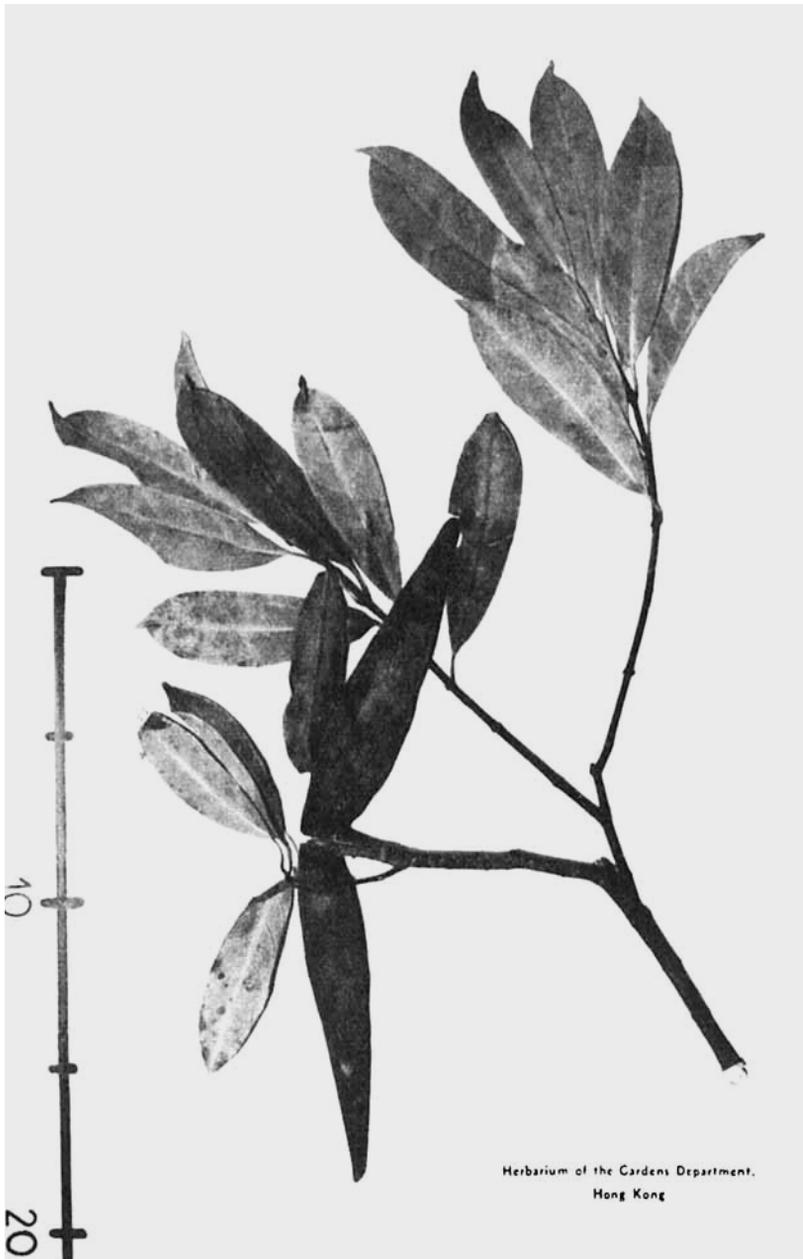


Fig. 3.

Strophanthus divaricatus (Lour.) Hook. et Arn. Herbarmuster mit nicht ganz reifer Frucht und teilweise sichtbarer Blattunterseite, H. C. Tang, Nr. 710. Gesammelt 27. Dezember 1950 auf Hongkong Isl.

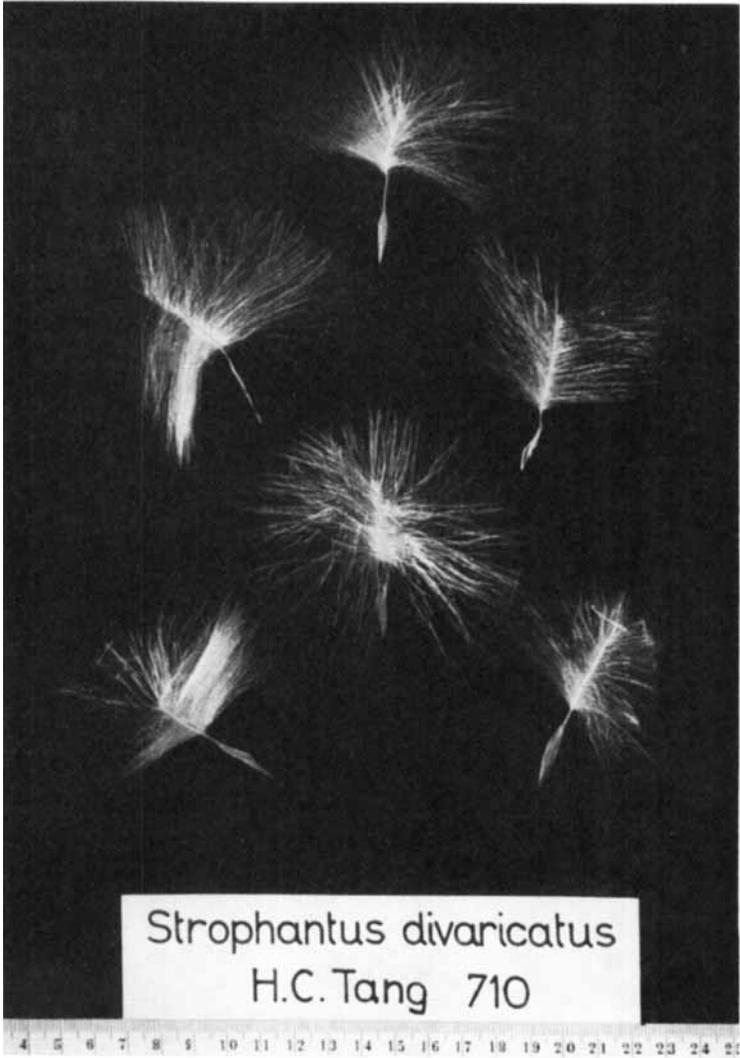


Fig. 4.

Strophanthus divaricatus (Lour.) Hook. et Arn. Samen mit Flugapparat teilweise nicht ganz reif. Nicht zwischen Glas photographiert, daher teilweise verkürzt. Bei reifen Samen betrug die Länge des unbehaarten Schopfträgers aber durchschnittlich nur 1–3 mm.

fraktionierte Kristallisation liessen sich daraus zwei neue krist. Glykoside isolieren. Das erste bezeichnen wir als Divaricosid und das zweite als Caudosid, da es inzwischen als Hauptglykosid in *Strophanthus caudatus* (*Burm. ex L.*) Kurz aufgefunden wurde¹). Die vollständige Trennung erwies sich als schwierig, so dass die Präparate des Divaricosids meist noch etwas Caudosid enthielten. Dieselben zwei krist. Glykoside wurden auch in gleicher Weise aus dem Chloroformextrakt isoliert.

	Erste Portion 100 g	Zweite Portion 260 g
Petrolätherextrakt (fettes Öl) . . .	30,3 g entspr. 30,3 %	53 g entspr. 20,4 %
Roher Ätherextrakt	2,6 g „ 2,6 %	4,68 g „ 1,8 %
Gereinigter Ätherextrakt	1,99 g „ 1,99%	3,60 g „ 1,38%
Chloroformextrakt	0,66 g „ 0,66%	3,4 g „ 1,31%
Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt	2,9 g „ 2,9 %	9,62 g „ 3,7 %

Nach wiederholter Chromatographie und möglichst vollständiger Abtrennung der zwei krist. Glykoside wurden aus beiden Extrakten noch amorphe Anteile erhalten, die nach Farbreaktionen und UV.-Absorptionsspektren noch mindestens ein weiteres Glykosid enthielten, das bisher nicht kristallisierte und das wir „Substanz D“ nennen. Im Chromatogramm auf mit Formamid getränktem Filterpapier zeigen Divaricosid und Caudosid praktisch gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten (vgl. Nr. 4 und 5 in Fig. 5 und 7), und „Substanz D“ wandert höchstens eine Spur langsamer. Ein Gemisch dieser 3 Stoffe gibt dabei nur einen Fleck. Dies erschwerte die papierchromatographische Kontrolle der präparativen Trennung sehr, die sonst genau gleich wie bei der Untersuchung von *Strophanthus boivini* *Bail.* (= *RouPELLINA boivini* *Pichon*)²) durchgeführt wurde. Immerhin liess sich feststellen, dass im Ätherextrakt ausser den drei genannten in kleiner Menge noch mindestens ein weiterer mit *Raymond*-Reagens nachweisbarer Stoff enthalten ist, der im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 1 in Fig. 5, 6 und 7) merklich rascher wandert als die drei anderen und den wir „Substanz A“ nennen³). Er konnte präparativ angereichert werden, kristallisierte aber bisher nicht.

Chromatographie einer Probe des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts gab noch Spuren von Divaricosid und Caudosid, andere krist. Stoffe liessen sich bisher nicht isolieren.

¹) Siehe spätere Mitteilung. ²) *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 673 (1952).

³) Benzol-Chloroform-(9:1)-Gemisch gibt eine bessere Trennung des A-Flecks vom B-Fleck als reines Chloroform. Als B-Fleck wird der Fleck bezeichnet, der von Divaricosid, Caudosid oder „Substanz D“ herrührt oder von einem Gemisch dieser Stoffe. — Als die Apparatur mit frischem Lösungsmittel beschickt wurde (Fig. 6), liess sich der A-Fleck teilweise in zwei Flecke auflösen. Er wird also möglicherweise von zwei Stoffen verursacht.

Insgesamt wurden aus den 360 g Samen 1,673 g (0,46 %) Divaricosid und 0,685 g (0,19 %) Caudosid erhalten. Die vorhandene Menge an „Substanz A“ und „Substanz D“ lässt sich nicht genau angeben. Wir erhielten insgesamt ca. 0,05 g (0,015 %) der amorphen Fraktion, die an „Substanz A“ angereichert war und ca. 3,6 g (1 %) derjenigen, die „Substanz D“ enthielt.

Beispiele der papierchromatographischen Kontrolle¹⁾.

Fig. 5.

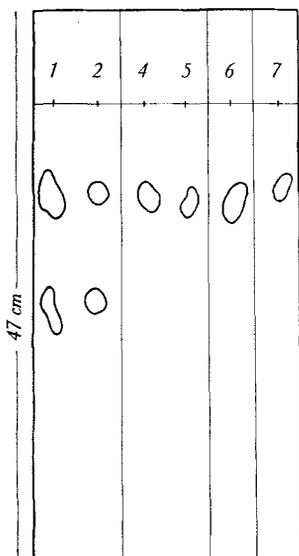


Fig. 6.

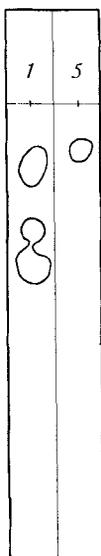
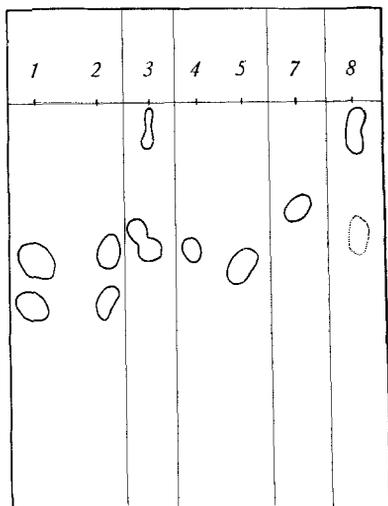


Fig. 7.



Bewegliche Phase:

Benzol-Chloroform-(9:1).

Dauer: 24 Std. Bei Fig. 6 war die Apparatur mit frischem Lösungsmittel beschickt.

Bewegliche Phase:

Chloroform.

Dauer: 8 Std.

1 = 0,15 mg gereinigter Ätherextrakt.

2 = 0,05 mg Konzentrat „Subst. A“ (= Mutterl. der Fraktionen 7–11 von Tab. I, exp. Teil).

3 = 0,15 mg Chloroformextrakt.

4 = 0,03 mg Divaricosid.

5 = 0,03 mg Caudosid.

6 = 0,03 mg Konzentrat „Subst. D“ aus Ätherextrakt (= Mutterl. der Fraktionen 12–13, Tab. I, exp. Teil).

7 = 0,03 mg Konzentrat „Subst. D“ aus Chloroformextrakt (= Mutterl. der Fraktionen 12–13 von Tab. V, exp. Teil).

8 = 0,03 mg Mutterlaugen der Fraktionen 9–12 von Tab. IV, exp. Teil).

¹⁾ Stationäre Phase überall gereinigtes Formamid. Ausführung nach O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951). Trennung durch vertikale Striche bedeutet, dass die Proben auf verschiedenen Papierblättern gelaufen sind, so dass ein Vergleich der absoluten Laufstrecken nicht zuverlässig ist.

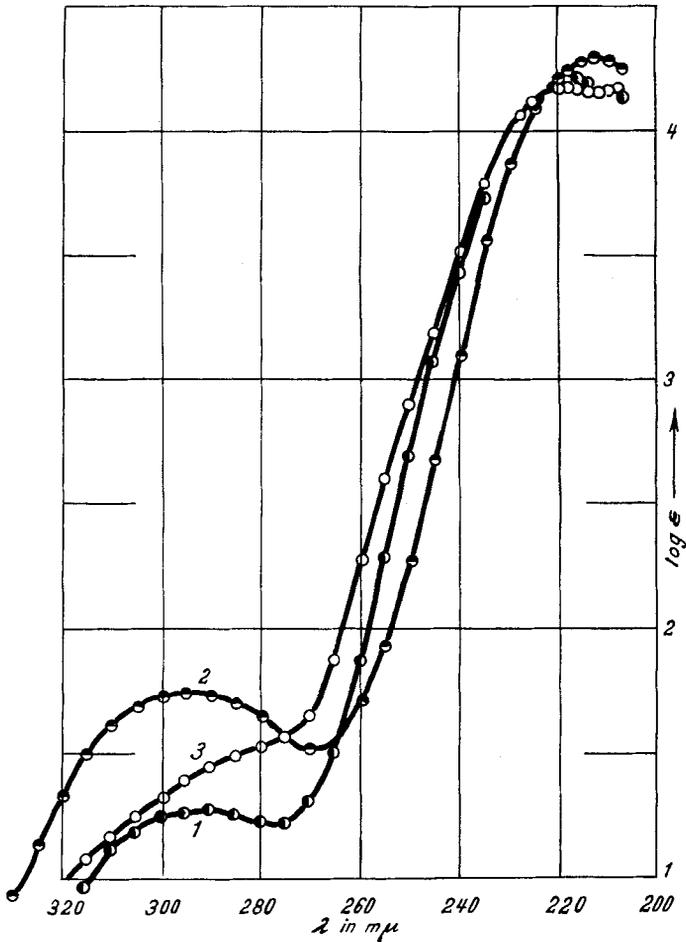
Ultraviolett-Absorptionsspektren in Äthanol¹⁾.

Fig. 8.

- Kurve 1: Divaricosid²⁾; Maxima bei ca. 217 $m\mu$, $\log \varepsilon = 4,20$, und 290 $m\mu$, $\log \varepsilon = 1,28$, berechnet auf $C_{30}H_{46}O_8$ (534,67).
 —●—●— Kurve 2: Caudosid; Maxima bei ca. 212 $m\mu$, $\log \varepsilon = 4,26$, und 295 $m\mu$, $\log \varepsilon = 1,76$, berechnet auf $C_{30}H_{44}O_9$ (548,65).
 —○—○— Kurve 3: „Substanz D“. Amorphes Präparat $[\alpha]_D^{20} = -43,4^{\circ}$ (in Methanol) aus Frakt. 5–6 von Chromatographie des Chloroform-extrakts aus erster Samencharge. Maximum bei ca. 218 $m\mu$, $\log \varepsilon = 4,17$, berechnet auf $C_{30}H_{46}O_8$ (534,67).

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem „Beckman Quartz Spectrophotometer, Modell DU“.

²⁾ Dieses Präparat enthielt nach dem Resultat der Benzoylierung noch ca. 20% Caudosid; dasschwache Maximum bei ca. 290 $m\mu$ dürfte von dieser Verunreinigung herrühren. Das Maximum bei 217 $m\mu$ ist für einen Stoff der genannten Formel merklich zu hoch. Worauf dies beruht, konnte noch nicht festgestellt werden.

Divaricosid. Wie erwähnt, ist es wahrscheinlich, dass auch das bisher beste Präparat dieses Glykosids noch eine kleine Menge Caudosid enthielt. Dies ist aus dem UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 8, Kurve 1) ersichtlich. Neben dem normalen hohen Maximum des Butenolidrings bei ca. 217 $m\mu$ ist noch ein schwaches bei ca. 290 $m\mu$ sichtbar, das von dieser Verunreinigung herrühren dürfte. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Glykosids liessen sich trotzdem ermitteln. Die Analysen passten auf die Summenformel $C_{30}H_{46}O_8$ mit einer Methoxygruppe. *Legal*-, *Raymond*- und *Keller-Kiliani*-Reaktion waren positiv. Weder das Acetat noch das Benzoat liessen sich bisher kristallisieren.

Caudosid. Dieses Glykosid schmilzt höher als Divaricosid, so dass die Reinheit des besten Präparats eher gewährleistet ist. Die Analysen passten auf die Formel $C_{30}H_{44}O_9$ mit einer Methoxygruppe. Das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 8, Kurve 2) zeigte neben dem hohen Maximum des Butenolidrings noch ein zweites bei 295 $m\mu$, das auf eine Carbonylgruppe deutet. Da Caudosid nicht mit Reagens T von *Girard & Sandulesco*¹⁾ reagiert, handelt es sich um eine träge Carbonylgruppe. *Legal*-, *Raymond*- und *Keller-Kiliani*-Reaktion waren positiv. Caudosid lieferte ein krist. Diacetat und ein krist. Dibenzoat.

„Substanz D“. Dieser Stoff ist bisher nur in amorphen Fraktionen angereichert worden, die selbstverständlich noch Gemische darstellen. Das chromatographisch gereinigte Präparat bestand jedoch nach dem UV.-Spektrum (vgl. Fig. 8, Kurve 3) weitgehend aus digitaloiden Lactonen. *Legal*-, *Raymond*- und *Keller-Kiliani*-Reaktion waren positiv. Die Methoxylbestimmung spricht dafür, dass ein Derivat eines Methoxyzuckers vorliegt. Die Acetylierung gab bisher keine Kristalle. Nach Benzoylierung konnte in schlechter Ausbeute (ca. 10 %) ein krist. Benzoat, Smp. 235–238°; $[\alpha]_D^{21} = -51,3^\circ \pm 3^\circ$ (in Methanol) isoliert werden, dessen Analyse auf ein Dibenzoat $C_{44}H_{54}O_{10}$ passte, und das eine positive *Raymond*-Reaktion zeigte.

„Substanz A“ wurde nur in geringer Menge in Form eines amorphen Konzentrats erhalten, das noch ein Gemisch war, und wurde nicht weiter untersucht.

Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, die zwei neuen Glykoside an der Katze zu prüfen (intravenöse Infusion)²⁾. Als geometrisches Mittel der letalen Dosis fand er an je 10 Tieren die folgenden Werte:

Divaricosid: $0,1653 \pm 0,0112$ mg/kg; Caudosid: $0,9592 \pm 0,1026$ mg/kg.

Divaricosid zeigt somit erhebliche Toxizität, während Caudosid etwa 5,8 mal schwächer wirksam ist.

¹⁾ *A. Girard & G. Sandulesco*, *Helv.* **19**, 1095 (1936).

²⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Übermittlung seiner Resultate.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler-Block* bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benutzter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes erwähnt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schвейchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform (oder anderes Lösungsmittel, wenn angegeben), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Alle Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode¹⁾ ausgeführt. Das dafür benutzte Al_2O_3 wurde ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit²⁾, aber nur bei 180° reaktiviert. Ausführung der *Legal-Reaktion*³⁾, der Tüpfelprobe mit *Raymond-Reagens*⁴⁾, der *Keller-Kiliani-Reaktion*⁵⁾ und der Papierchromatographie⁶⁾ nach früheren Angaben.

Extraktion der Samen (ausgeführt im Oktober und Dezember 1951). Die kahlen, dunkelbraunen, im Schnitt fast weissen Samen waren 17–20 mm lang und 3–4 mm breit. Mittleres Gewicht 25 mg. Beim Zerkauen schmeckten sie stark bitter.

Die Extraktion wurde genau nach früherer Vorschrift⁶⁾ in 2 Portionen durchgeführt. Die erste Portion wurde mit 100 g, die zweite Portion mit 260 g Samen durchgeführt. Sie gab die im theoretischen Teil angegebenen Ausbeuten an rohen Extrakten.

Tabelle I.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	<i>Raymond-Reaktion</i>	Papierchromatogramm ⁷⁾	Habitus, bei Kristallen Smp.
1–3	Benzol-Chloroform-(1:1)	47	–		amorph
4–6	Benzol-Chloroform-(1:4)	10	–		amorph
7–11	Chloroform	413	+	A + B	krist. 219–223°
12	Chloroform-Methanol-(99:1)	1993	+	B	krist. 215–223°
13	Chloroform-Methanol-(99:1)	1035	+		krist. 240–250°
14–16	Chloroform-Methanol-(99:1)	151	+		krist. 245–250°
17–19	Chloroform-Methanol-(98:2)	207	+	B	krist. 245–250°
20–21	Chloroform-Methanol-(96:4)	53	+		amorph
22–23	Chloroform-Methanol-(92:8)	46	+		amorph
24	Chloroform-Methanol-(85:15)	} 29	–		amorph
25	Chloroform-Methanol-(70:30)				

Reinigung des rohen Ätherextrakts. Die 4,68 g roher Ätherextrakt aus zweiter Portion wurden in 50 cm³ 80-proz. Methanol gelöst und dreimal mit je 100 cm³ Petrol-

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

²⁾ *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944).

³⁾ *W. A. Jacobs & A. Hoffmann*, *J. Biol. Chem.* **67**, 333 (1921), in der von *C. W. Shoppee*, *Helv.* **27**, 434 (1944), beschriebenen Ausführungsform.

⁴⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951).

⁵⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

⁶⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

⁷⁾ Diese Fraktionen wurden nur mit Benzol-Chloroform-(9:1) als bewegliche Phase chromatographiert. Dauer 24 Std. Mit A ist der am raschesten wandernde Fleck bezeichnet, der der nicht rein erhaltenen „Substanz A“ entspricht. B ist ein Fleck, dessen Wanderungsgeschwindigkeit derjenigen von Divaricosid, Caudosid und „Substanz D“ entspricht.

äther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden im Gegenstrom der Reihe nach einmal mit 50 cm³ und noch viermal mit je 35 cm³ 85-proz. Methanol ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,01 g fettes Öl) wurde verworfen.

Die vereinigten wässrig methanolischen Phasen wurden im Vakuum vollständig von Methanol befreit und 4mal mit je 60 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die wie üblich gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge hinterliessen bei Eindampfen 3,60 g (1,33%) gereinigten Ätherextrakt.

Die 2,6 g roher Ätherextrakt aus erster Portion gaben nach analoger Behandlung 1,99 g (1,99%) gereinigten Ätherextrakt.

Trennung des gereinigten Ätherextrakts. Dieses Material zeigte im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 1, Fig. 5—7) zwei Flecke, von denen sich der rascher wandernde A-Fleck neuerdings teilweise in 2 Flecke auflösen liess (Fig. 6). Die 3,6 g gereinigter Ätherextrakt aus zweiter Portion (260 g Samen) wurden an 108 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 360 cm³ der in Tab. I angegebenen Lösungsmittel.

Die Fraktionen 7—11 (zusammen 413 mg) gaben aus Methanol-Äther 302 mg Kristallgemisch, Blättchen, Smp. 219—223°. (Die Mutterlauge (111 mg) diente zur Anreicherung von „Substanz A“, vgl. Chromatographie, Tab. III.) Die Rohkristalle gaben aus wenig Aceton zunächst 5 mg rohes Caudosid. Die Mutterlauge aus Aceton-Äther 231 mg Divaricosid in Blättchen, Smp. 224—226°. Die nun verbleibende Mutterlauge (66 mg) diente für Chromatographie, Tab. II.

Tabelle II.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Raymond-Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—4	Benzol-Chloroform-(1:4)	6		amorph
5—11	Chloroform	758	+	Smp. 213—225°
12—16	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	606	+	Smp. 218—240°
17—20	Chloroform-Methanol-(99:1)	146	+	Smp. 235—250°
21—23	Chloroform-Methanol-(98:2)	37	+	amorph
24	Chloroform-Methanol-(88:12)	8		amorph

Fraktion 12 (1,993 g) gab aus Aceton 1,342 g Kristallgemisch, Smp. 215—223°. Das Kristallgemisch lieferte aus Methanol 373 mg Nadeln, Smp. 235—250° und diese aus Aceton 280 mg reines Caudosid, Smp. 251—254°. Die Kristallmutterlauge (1,062 g) diente für Chromatographie, Tab. II.

Fraktion 13 (1,035 g) gab aus Methanol-Äther 76 mg rohes Caudosid, Smp. 240—250° und dieses aus Aceton 39 mg reine Kristalle. Die Mutterlauge der Rohkristalle (959 mg) enthielt wahrscheinlich noch „Substanz D“.

Die Fraktionen 14—19 (zusammen 358 mg) gaben aus Methanol-Äther noch 42 mg rohes Caudosid, Smp. 245—250° und diese aus Aceton 22 mg reine Kristalle.

Die weiteren Fraktionen kristallisierten nicht.

Die beträchtlichen Mutterlauge der Fraktionen 12 und 13 zeigten nach Abscheidung aller kristallisierbaren Anteile noch sehr intensive *Raymond*-Reaktion. Im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5, Nr. 6) gaben sie nur einen Fleck mit einer Wanderungsgeschwindigkeit, die der von Divaricosid, Caudosid und „Substanz D“ entspricht. Es ist daher möglich, dass diese Anteile noch reichliche Mengen „Substanz D“ enthielten.

Zweite Chromatographie. Die durchkristallisierten Mutterlauge von Umkristallisieren der Rohkristalle aus Fraktionen 7—13 von Tab. I (zusammen 0,914 g) wurden mit 432 mg analogem Material von Portion 1 (100 g Samen) vereinigt und das Ganze

(1,575 g) an 50 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 160 cm^3 der in Tabelle II genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 5—11 (758 mg) gaben aus Methanol-Äther 702 mg fast reines Divaricosid, Smp. 213—225°.

Die Fraktionen 12—16 (606 mg) gaben aus Methanol-Äther 330 mg Kristallgemisch, Smp. 218—240°, das zur nochmaligen Chromatographie diente.

Die Fraktionen 17—20 (146 mg) gaben aus Methanol-Äther 61 mg rohes Caudosid, Smp. 235—250°. Diese lieferten aus Aceton 28 mg reines Caudosid. Die 33 mg Kristallmutterlaugen wurden für die folgende Chromatographie verwendet.

Nochmalige Chromatographie. Das Kristallgemisch aus den Fraktionen 12—16, Tab. II (330 mg), und die Kristallmutterlaugen aus den Fraktionen 17—20 (33 mg) wurden vereinigt. Dazu kamen 62 mg Gemisch aus dem Versuch zur Trennung mit Reagens T (siehe unten). Das Ganze (433 mg) wurde erneut an 13 g Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten mit Chloroform abgelösten Fraktionen 4—5 (zusammen 176 mg) gaben aus Methanol-Äther noch 54 mg reines Divaricosid, Smp. 221—224°. Die folgenden mit Chloroform und Chloroform-Methanol-(99,5:0,5) eluierten Fraktionen 6—14 gaben aus Aceton noch 51 mg reines Caudosid.

Versuch zur Anreicherung von „Substanz A“. Wie sich im Papierchromatogramm (siehe Fig. I, Nr. 2) feststellen liess, war diese Substanz in den 111 mg Mutterlaugen der Fraktionen 7—11 von Tab. I enthalten. 82 mg davon wurden daher mit 40 mg analogem Material aus Portion 1 (100 g Samen) vereinigt und das Ganze (122 mg) an 4 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Ablösen jeder Fraktion dienten je 15 cm^3 der in Tab. III genannten Lösungsmittel.

Tabelle III.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—11	Benzol-Chloroform-(75:25) bis (20:80)	26		amorph
12—17	Chloroform	13		215—245°
18—20	Chloroform-Methanol-(98,7:1,3)	82	A + B	240—245°
21—23	Chloroform-Methanol-(97,4:2,6)	2		amorph

Die Fraktionen 12—17 (13 mg) gaben aus Methanol-Äther 13 mg feine verfilzte Nadeln, Smp. 215—245°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab analoge Kristalle mit Doppel-Smp. 250°/282—285°. *Raymond*-Reaktion negativ. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Die Fraktionen 18—20 (82 mg) gaben durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton, dann aus Methanol-Äther 24 mg Caudosid und 17 mg Divaricosid. „Substanz A“ war nach Papierchromatogramm insbesondere in den Mutterlaugen dieser Fraktionen enthalten.

Insgesamt wurden aus den 2,6 g gereinigtem Ätherextrakt (260 g Samen) 0,302 g Divaricosid und 0,449 g Caudosid erhalten. Die 1,99 g gereinigter Ätherextrakt aus Portion 1 (100 g Samen) gaben nach analoger Aufarbeitung 363 mg Divaricosid und 105 mg Caudosid.

Trennung des Chloroformextrakts. Dieses Material gab im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 7, Nr. 3) zwei Flecke, von denen einer aber fast stationär war und offenbar hochhydroxylierte Derivate enthält, die zur Hauptsache im Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt angereichert sind. Der bewegliche Fleck zeigte wieder die Wanderungsgeschwindigkeit wie Divaricosid, Caudosid und „Substanz D“.

Die 3,4 g Chloroformextrakt aus zweiter Samenportion (260 g) wurden an 100 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Ablösen jeder Fraktion dienten 340 cm^3 der in Tab. IV genannten Lösungsmittel.

Tabelle IV.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	Raymond-Reaktion	Papierchromatogramm ¹⁾	Habitus, bei Kristallen Smp.
1	Benzol-Chloroform-(20:80)	51	—		amorph
2	Benzol-Chloroform-(20:80)	56	—		115—125 ^o
3—4	Chloroform	57	+		185—205 ^o
5	Chloroform-Methanol-(99:1)	1297	+		212—223 ^o
6	Chloroform-Methanol-(99:1)	621	+		230—245 ^o
7—8	Chloroform-Methanol-(99:1)	68	+		230—245 ^o
9—10	Chloroform-Methanol-(98:2)	86	+		amorph
11—12	Chloroform-Methanol-(96:4)	82	+	S + Spur B	amorph
13—15	Chloroform-Methanol-(92:8)	87	+		amorph
16	Chloroform-Methanol-(85:15)	} 33			amorph
17	Chloroform-Methanol-(70:30)				
18	Chloroform-Methanol-Äthylacetat-(1:1:1)	200			amorph

Fraktion 2 gab aus Methanol 2 mg Nadeln, Smp. 115—125^o, *Raymond*-Reaktion: negativ.

Die Fraktionen 3—4 (57 mg) gaben aus Methanol-Äther 16 mg Divaricosid.

Tabelle V.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	Raymond-Reaktion	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Benzol-Chloroform-(20:80)	10			amorph
3	Chloroform	13			amorph
4—6	Chloroform	373	+		210—215 ^o
7—10	Chloroform	156	+		210—215 ^o
11	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	72	+		210—215 ^o
12	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	357	+	B	245—249 ^o
13	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	100	+		230—245 ^o
14—16	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	101	+		230—240 ^o
17—21	Chloroform-Methanol-(99:1)	206			amorph
22—24	Chloroform-Methanol-(97:3)	38			amorph
25	Chloroform-Methanol-(87:13)	8			amorph

¹⁾ B bedeutet wieder den Fleck mit einer Wanderungsgeschwindigkeit wie Divaricosid, Caudosid und „Substanz D“. S ist ein wenig beweglicher Fleck, der hoch hydroxylierten Verbindungen entspricht, die hier nicht untersucht wurden.

Fraktion 5 gab aus Methanol-Äther 773 mg Divaricosid vom Smp. 212–223° und noch 78 mg unreines Divaricosid, Smp. 180–200°.

Fraktion 6 gab aus Methanol-Äther 80 mg Caudosid, Smp. 230–245°.

Die Fraktionen 7–8 gaben aus Methanol-Äther noch 3 mg rohes Caudosid.

Die weiteren Fraktionen waren amorph. Nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 8, Fig. 7) enthielten die Fraktionen 9–12 nur noch Spuren von Glykosiden mit Wanderungsgeschwindigkeit entsprechend B-Fleck (vgl. Fussnote, Tab. I). Sie enthielten langsamer wandernde Stoffe, wie sie vor allem dem Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt entsprechen, der hier nicht untersucht wurde.

Die Mutterlaugen der Fraktionen 3–8 von Tab. IV (1,093 g) wurden mit 110 mg analogem Material (Fraktion 7–8, eluiert mit Chloroform-Methanol-(99:1) aus Portion 1 (100 g Samen)) vereinigt und das Ganze (1,203 g) nochmals an 40 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Ablösen jeder Fraktion dienten je 120 cm^3 der in Tab. V genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 4–6 (373 mg) gaben aus Methanol-Äther 180 mg rohes Divaricosid. Die Fraktionen 7–11 gaben analog noch 60 mg gleiches Material.

Die Fraktionen 12 und 13 gaben aus Methanol-Äther 47 mg krist. Caudosid, die Mutterlaugen (410 mg) liessen sich nicht mehr kristallisieren und enthielten offenbar reichlich die amorphe „Substanz D“. Papierchromatographie dieses Präparats vgl. Nr. 6, Fig. 5.

Die Fraktionen 14–16 gaben schliesslich noch 4 mg krist. Caudosid.

Die weiteren Fraktionen kristallisierten nicht.

Insgesamt wurden aus diesem Extrakt erhalten: 1,007 g Divaricosid und 0,131 g Caudosid.

Die analoge Chromatographie von 0,644 g Chloroformextrakt aus erster Samencharge (100 g Samen) gab keine Kristalle. Die mit Chloroform-Methanol-(99:1) eluierten Fraktionen Nr. 5–6 lieferten 451 mg amorphe „Substanz D“, $[\alpha]_D^{16} = -43,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,149$ in Methanol).

Die Totalausbeute aus 360 g Samen betrug somit 1,672 g (0,46%) Divaricosid und 0,685 g (0,19%) Caudosid.

Chromatographie des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts. Die Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakte aus beiden Portionen wurden vereinigt (12,52 g), 2,4 g davon wurden an 72 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Ablösen jeder Fraktion dienten je 250 cm^3 der in Tab. VI genannten Lösungsmittel.

Tabelle VI.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Menge in mg	Smp. der Rohkristalle
1	Chloroform	1	—
2	Chloroform-Methanol-(98:2)	110	—
3–4	Chloroform-Methanol-(98:2)	50	amorph
5–6	Chloroform-Methanol-(96:4)	20	amorph
7–8	Chloroform-Methanol-(92:8)	27	amorph
9–10	Chloroform-Methanol-(88:12)	25	amorph
11	Chloroform-Methanol-(84:16)	152	amorph
12–17	Chloroform-Methanol-(84:16)	728	amorph
18–20	Chloroform-Methanol-(80:20)	128	amorph
21–22	Chloroform-Methanol-(70:30)	123	amorph
23–24	Chloroform-Methanol-(50:50)	100	amorph
25	Chloroform-Methanol-Äthylacetat-(1:1:1)	38	amorph

Fraktion 2 gab aus Methanol-Äther 2 mg Caudosid. Die Mutterlauge lieferte aus Methanol-Äther noch 25 mg Divaricosid. Die übrigen Fraktionen blieben amorph.

Acetylierungsversuch. Fraktion 11 (152 mg) wurde $\frac{1}{2}$ Std. bei 0,01 Torr und 50° getrocknet (143 mg), dann mit 1 cm³ abs. Pyridin und 0,7 cm³ Acetanhydrid 20 Std. auf 30° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 185 mg neutrales Rohprodukt, das weder aus Methanol-Äther noch aus Aceton-Äther kristallisierte.

Versuch zur Trennung eines Kristallgemisches von Divaricosid und Caudosid mit Reagens T von *Girard & Sandulesco*. 100 mg krist. Gemisch von Divaricosid und Caudosid aus Frakt. 12—16 der Chromatographie Tab. II und reinstes Reagens T (aus abs. Alkohol umkristallisiert) in 5 cm³ Methanol und 0,5 cm³ Eisessig 19 Std. bei 18° stehengelassen und anschliessend 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde auf 0° abgekühlt, mit der Mischung von 10 cm³ Wasser, 10 g Eis und 7,62 cm³ n. NaOH (entspr. der titrimetrisch ermittelten Menge, um 95% der benützten Essigsäure zu neutralisieren) versetzt, die Hauptmenge des Methanols möglichst rasch bei 0° im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung dreimal mit je 90 cm³ gekühltem Chloroform-Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 100 mg Rückstand. Aus Methanol-Äther 62 mg Kristalle, Smp. 221—240°.

Die mit Chloroform-Äther ausgeschüttelte wässrige Phase und die Waschwasser wurden vereinigt, mit HCl auf pH = 1 gebracht und 2 Std. bei 18° stehengelassen. Dann wurde mit Chloroform-Äther ausgeschüttelt. Die gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen keinen Rückstand.

Divaricosid. Aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther kleine perlmutterartig glänzende Blättchen. Das beste Präparat zeigte Smp. 220—223°; $[\alpha]_D^{17} = -46,0 \pm 3^0$ (c = 0,8880 in Methanol).

9,004 mg Subst. zu 1,0140 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{17} = -0,408^0 \pm 0,02^0$

Dieses Präparat enthielt noch etwas Caudosid, wie sich sowohl aus dem UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 8, Kurve 1, theoret. Teil) sowie aus dem Resultat der Benzoylierung ergibt.

Trocknung zur Analyse 3 Std. gab keinen merklichen Gewichtsverlust.

3,529 mg Subst. gaben	8,720 mg CO ₂	und 2,720 mg H ₂ O (OAB)
4,348 mg Subst. gaben	10,335 mg CO ₂	und 3,354 mg H ₂ O (A. P.)
3,812 mg Subst. verbr.	2,285 cm ³ 0,02-n. Na ₂ S ₂ O ₃	(Zeisel-Vieböck) (AOB)
C ₃₀ H ₄₆ O ₈ (534,67)	Ber. C 67,39	H 8,67 —OCH ₃ 5,80%
	Gef. „ 67,43; 67,37	„ 8,62; 8,63 „ 6,20%

Legal-Reaktion: positiv (rot); *Raymond*-Reaktion: positiv (blau); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelbbraun (0—15'), gelbbraun mit leichtem Grüntich (20—60'). UV.-Absorption (Kurve 1, Fig. 8) und Toxizität siehe theoret. Teil.

Divaricosid-acetat. 22 mg Divaricosid vom Smp. 219—222° in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 15 Std. auf 40° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 26 mg Rohprodukt, das bisher nicht kristallisierte, auch nicht nach Erwärmen mit Wasser¹).

Versuch zur Herstellung von *Divaricosid-benzoat*. 78 mg Divaricosid vom Smp. 220—223° wurden in 1,4 cm³ abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,3 cm³ reinstem Benzoylchlorid versetzt und zunächst 2 Std. bei 0°, dann 16 Std. bei 18° unter H₂O-Ausschluss stehengelassen. Nach Zusatz von 0,5 cm³ Methanol wurde noch 2 Std. bei 18° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und halbstündiges Trocknen bei 0,01 Torr und 70° gab 124 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 16 mg Nadeln, Smp. 190—195°. Nochmaliges Umkristallisieren gab 12 mg Caudosid-benzoat, Smp. 202—203°. Die Mutterlauge wurde an 3 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Chloroform und Chloroform-Methanol-(98:2)

¹⁾ Vgl. *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 1560 (1952).

eluierten Anteile (29 mg) gaben noch 7 mg rohes Caudosid-dibenzoat, Smp. 190–197°. Totalausbeute 23 mg (22% der Theorie) reines Caudosid-dibenzoat, Smp. 206–208°; $[\alpha]_D^{17} = -62,2^0 \pm 2^0$ ($c = 1,1151$ in Chloroform).

4,377 mg Subst. gaben 11,204 mg CO₂ und 2,804 mg H₂O (*A. P.*)
 C₄₄H₅₂O₁₁ (756,86) Ber. C 69,82 H 6,93% Gef. C 69,85 H 7,17%

Die Mischprobe mit reinem Caudosid-dibenzoat (siehe unten) gab keine Depression. Die Mutterlauge dieser Kristalle, die das Dibenzoat des Divaricosids enthalten sollten, kristallisierten bisher nicht.

Caudosid. Aus Aceton, dann aus Methanol kleine, langgestreckte Sechsecke, Blättchen oder entspr. flache Nadeln. Smp. 249–252°; $[\alpha]_D^{18} = -99,8^0 \pm 3^0$ ($c = 0,8523$ in Methanol).

8,642 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,850^0 \pm 0,02^0$

Trocknung zur Analyse gab 0,55% Gewichtsverlust.

3,589 mg Subst. gaben 8,651 mg CO₂ und 2,595 mg H₂O (*A. P.*)
 5,782 mg Subst. verbr. 4,336 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB)
 C₃₀H₄₄O₉ (548,65) Ber. C 65,67 H 8,08 —OCH₃ 5,66%
 Gef. „ 65,78 „ 8,09 „ 7,58%

Legal-Reaktion: positiv (rot), *Raymond*-Reaktion: positiv (blau), *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau), Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelbbraun (0'), gelbbraun mit leichtem Grüntich (16'), graubraun mit leichtem Blaustich (45'), blaugrau (3 Std.). UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 8, Kurve 2) und biolog. Wirksamkeit siehe theoret. Teil.

Caudosid-diacetat. 28 mg Caudosid vom Smp. 240–250° (also nicht ganz rein) in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 16 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung (mit Chloroform-Äther-(1:3)) gab 35 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 21 mg Nadeln. Nochmals ebenso kristallisiert, Nadeln, Smp. 183–185°; $[\alpha]_D^{16} = -75,8^0 \pm 3^0$ ($c = 0,8934$ in Chloroform).

9,059 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,677^0 \pm 0,02^0$

Trocknung zur Analyse gab keinen merklichen Gewichtsverlust.

3,851 mg Subst. gaben 9,068 mg CO₂ und 2,710 mg H₂O (OAB)
 C₃₄H₄₈O₁₁ (632,72) Ber. C 64,54 H 7,65% Gef. C 64,26 H 7,87%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0'), rosaviolett (2'), grau violettstichig (3'), graubraun (7–15'), grau violettstichig (40–60'), blauviolett (3–4 Std.).

Caudosid-dibenzoat. 50 mg Caudosid vom Smp. 248–250° in 1 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit 0,35 cm³ reinstem Benzoylchlorid versetzt. Unter H₂O-Ausschluss 2 Std. bei 0°, dann 16 Std. bei 18° stehengelassen. Nach Zusatz von 0,6 cm³ Methanol noch 2 Std. bei 18° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 330 mg Rohprodukt (noch Methylbenzoat-haltig), das an 4 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Chloroform und Chloroform-Methanol eluierten Anteile (70 mg) gaben aus Methanol-Äther 53 mg Nadeln, Smp. 206–208°. Umkristallisieren aus Chloroform-Äther gab 30 mg Nadeln, Smp. 211–213°; $[\alpha]_D^{16} = -66,4^0 \pm 2^0$ ($c = 1,2934$ in Chloroform).

13,115 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0,895^0 \pm 0,02^0$

4,481 mg Subst. gaben 11,488 mg CO₂ und 2,883 mg H₂O (*A. P.*)
 C₄₄H₅₂O₁₁ (756,86) Ber. C 69,82 H 6,93% Gef. C 69,96 H 7,20%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0–2'), hellviolett (3'), violett (7–60'), blausviolett (3–4 Std.).

„Substanz D“. Das aus dem Chloroformextrakt der ersten Samencharge erhaltene amorphe Präparat zeigte $[\alpha]_D^{16} = -43,4^0 \pm 2^0$ ($c = 1,149$ in Methanol). Das aus der zweiten Samencharge entsprechend erhaltene Präparat zeigte $[\alpha]_D^{16} = -36,5^0 \pm 3^0$ ($c =$

0,6931 in Methanol). Das erste Präparat diente zur Methoxylbestimmung (Trocknung 2 Std.).

2,010 mg Subst. verbr. 1,203 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (OAB)
 C₃₀H₄₆O₈ (534,67) Ber. —OCH₃ 5,80% Gef. —OCH₃ 6,19%

Raymond-Reaktion: positiv (blau), *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 8, Kurve 3) siehe theoret. Teil.

Substanz-D-acetat. 80 mg Subst. D (erstes Präparat) mit 1 cm³ abs. Pyridin und 0,8 cm³ Acetanhydrid 20 Std. auf 34° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 90 mg neutrales Rohprodukt, das bisher nicht kristallisierte.

Benzoylierung von „Substanz D“. 80 mg Substanz D bei 0,01 Torr und 50° getrocknet in 0,7 cm³ Pyridin mit 0,35 cm³ Benzoylchlorid wie bei Caudosid behandelt. Übliche Aufarbeitung gab 370 mg Rohprodukt, das an 5 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Chloroform eluierbaren Anteile (64 mg) gaben aus Methanol-Äther 10 mg farblose Blättchen, Smp. 237—242°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab 8 mg Blättchen, Smp. 235—238°; $[\alpha]_D^{21} = -51,3^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,6065$ in Methanol).

6,15 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0,311^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,073 mg Subst. gaben 8,003 mg CO₂ und 2,104 mg H₂O (*A. P.*)

C₄₄H₅₄O₁₀ (742,87) Ber. C 71,13 H 7,31% Gef. C 71,07 H 7,66%

Raymond-Reaktion: positiv (blau), Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0—3'), violett (7—4 Std.).

Die geringe Ausbeute deutet darauf, dass nur das Benzoat eines Nebenprodukts isoliert wurde.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt, Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Herrn *A. Peisker*, Brugg, (*A. P.*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die chemische Untersuchung der Samen von *Strophanthus divaricatus* (*Lour.*) *Hook. et Arn.* wird beschrieben. Nach Fermentierung liessen sich aus den äther- und chloroformlöslichen Anteilen zwei neue krist. Glykoside isolieren, die wir als *Divaricosid* und *Caudosid* bezeichnen. Daneben wurde die Anwesenheit von zwei weiteren digitaloiden Lactonen wahrscheinlich gemacht, die bisher nicht kristallisierten und die wir als „Substanz A“ und „Substanz D“ bezeichnen; sie wurden nur in Konzentraten angereichert. *Divaricosid* wurde bisher nicht völlig rein erhalten, dürfte aber die Formel C₃₀H₄₆O₈ mit einer Methoxylgruppe besitzen. Für *Caudosid* wurde Formel C₃₀H₄₄O₉ mit einer Methoxylgruppe abgeleitet. Die UV.-Spektren sprechen dafür, dass *Caudosid* eine Ketogruppe enthält, während in *Divaricosid* keine solche vorkommen dürfte.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.