

Cyclohexen und kochte weitere 3 Min. am Rückfluss, filtrierte heiss und versetzte kaltes Filtrat mit viel Wasser. Die feine Suspension wurde mit Petroläther gut durchgeschüttelt und zwei Tage stehengelassen. Das ausgefallene rote Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 90° getrocknet. Ausbeute 0,14 g. Aus sehr wenig Äthanol (96-proz.) kleine, rote Nadelchen vom Smp. 142—143°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 80° getrocknet.

$C_{23}H_{22}O_5Se$ (457,4) Ber. C 60,40 H 4,85% Gef. C 60,67 H 5,06%

Die Analysen wurden in unseren mikroanalytischen Laboratorien unter der Leitung von Herrn Dr. *H. Gysel* ausgeführt. Die Selenbestimmungen verdanken wir Herrn Dr. *H. Gubser*.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass sich Anthrachinon-1-selenenylacetat leicht unter Bildung von 1-(2'-Acetoxy-cyclohexylselenyl)-anthrachinon an Cyclohexen addieren lässt. Eine analoge Addition erfolgt zwischen Anthrachinon-1-selenenylacetat und Styrol oder 1-Methoxy-anthrachinon-4-selenenylacetat und Cyclohexen. Es wird die Synthese der entsprechenden Schwefelverbindungen beschrieben. Die Addition von Selenenylacetaten an Olefine, welche zu gut kristallisierenden Verbindungen führt, scheint allgemein anwendbar zu sein.

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA, Aktiengesellschaft, Basel.

160. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus wightianus* Wall.

Glykoside und Aglykone, 115. Mitteilung¹⁾

von **S. Rangaswami, T. Reichstein, O. Schindler** und **T. R. Seshadri**.

(4. VII. 53.)

Strophanthus wightianus Wall. ist eine in Indien heimische *Strophanthus*-Art, die besonders in der Gegend von Travancore-Cochin und bewaldeten Stellen der Malabarküste häufig ist. Nach älteren²⁾ und neueren³⁾ Literaturangaben enthalten die Samen herz-wirksame Stoffe, von denen aber, soweit uns bekannt, keiner kristallin isoliert wurde. Wir berichten hier über die Analyse der Samen dieser Art.

Beschaffung des Ausgangsmaterials. Für die im folgenden beschriebene Untersuchung standen uns die folgenden 4 Samenproben

¹⁾ 114. Mitt.: *R. Schnell, J. v. Euw, R. Richter & T. Reichstein*, Pharm. acta Helv. **28**, (1953) (im Druck).

²⁾ *G. Dragendorff*, Die Heilpflanzen, S. 545, Stuttgart 1898.

³⁾ *K. L. Handa, I. C. Chopra & Kartar Singh*, Indian J. Med. Res. **39**, 403 (1951), fanden 2,1% Glykoside. Sie nannten das Präparat Strophanthin-W. Es zeigt an Hunden 66—71% der Wirksamkeit von wasserfreiem Ouabain.

zur Verfügung¹). Alle wurden in dem ca. 6 Meilen langen Küstenstreifen zwischen Quilon und der Eisenbahnstation Mayyanadu von Herrn *K. S. M. Pillai* (Central Research Institute, Trivandrum) gesammelt, der auch die zugehörigen Herbarmuster (vgl. Fig. 1–4) zur Verfügung stellte:

- a) 45 g Samen (unreif, von schlechter Qualität), gesammelt im Herbst 1949.
- b) 167 g Samen (guter Qualität), gesammelt im Februar 1950.
- c) 177 g Samen (guter Qualität), gesammelt im Dezember 1950.
- d) 160 g Samen (guter Qualität, vgl. Fig. 5a und 5b), gesammelt im Februar 1951.



Fig. 1.

Strophanthus wightianus Wall.
Pflanze mit Blüten und unreifen Früchten²)

Die botanische Bestimmung wurde vom Curator des Herbariums, Department of Botany of the University at Trivandrum, ausgeführt. Fig. 1 zeigt eine Pflanze mit Blüten und unreifen Früchten, Fig. 2 einen blühenden Zweig, Fig. 3 ein Herbarmuster und Fig. 4 zwei getrocknete, nicht ganz reife Fruchthälften.

Chemische Untersuchung. Die Samen wurden wieder wie in früheren Fällen nach Fermentierung analysiert. Eventuelle ursprünglich vorliegende Di- oder Triglykoside wurden dabei zu den Monoglykosiden abgebaut, die sich leichter isolieren lassen. Die Extraktion geschah in 2 Portionen.

¹) Nach Abschluss dieser Arbeit erhielten wir im August 1952 von Herrn *J. D. Garber, Merck & Co., Rahway N. J. (USA.)*, noch 210 g Samen, für die auch hier bestens gedankt sei. Sie sollen für eine weitere Untersuchung dienen.

²) Photo *T. R. Seshadri*.

Erste Samencharge (150 g) entstammte der Probe b). Für den zweiten Ansatz (281 g) wurden die 177 g der Probe c) mit 104 g von Probe d) vereinigt. Die Aufarbeitung geschah genau gleich wie kürzlich bei *S. divaricatus* beschrieben¹⁾. Erhalten wurden die folgenden Extrakte:

	150 g Samen 1. Charge	281 g Samen 2. Charge
Petrolätherextrakt (fettes Öl)	40,60 g (27 %)	74 g (26,4 %)
Gereinigter Ätherextrakt	2,08 g (1,39%)	4,4 g (1,57%)
Chloroformextrakt	0,99 g (0,66%)	0,94 g (0,33%)
Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt . . .	1,74 g (1,16%)	3,28 g (1,17%)

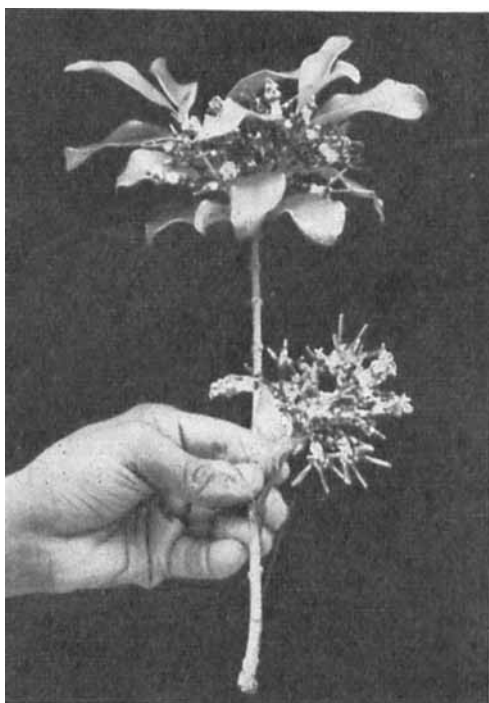


Fig. 2.
Strophanthus wightianus Wall.
Blühender Zweig²⁾.

Der Petrolätherextrakt wurde verworfen, der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde noch nicht untersucht.

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

²⁾ Photo T. R. Seshadri.



Fig. 3. *Strophanthus wightianus* Wall.
Herbarmuster mit Blüten (teilweise beschädigt)¹⁾.

¹⁾ Photo Dr. L. Jenny, Basel.

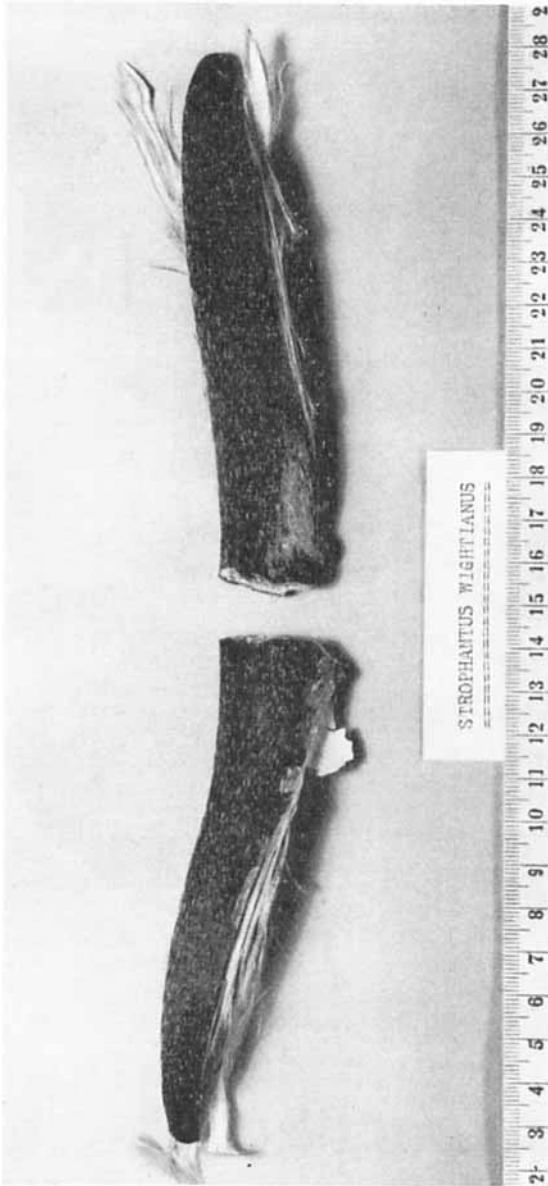


Fig. 4.

Strophanthus wightianus Wall.

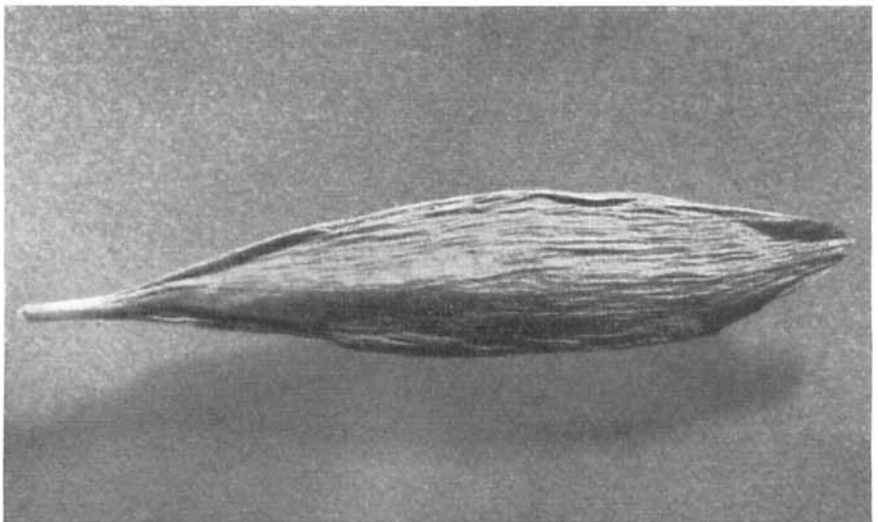
Zwei getrocknete, nicht ganz reife Fruchthälften¹⁾.

¹⁾ Photo Dr. L. Jenny, Basel.



Fig. 5a.

Strophanthus wightianus Wall. Samen (Probe d).



10 mm

Fig. 5b.

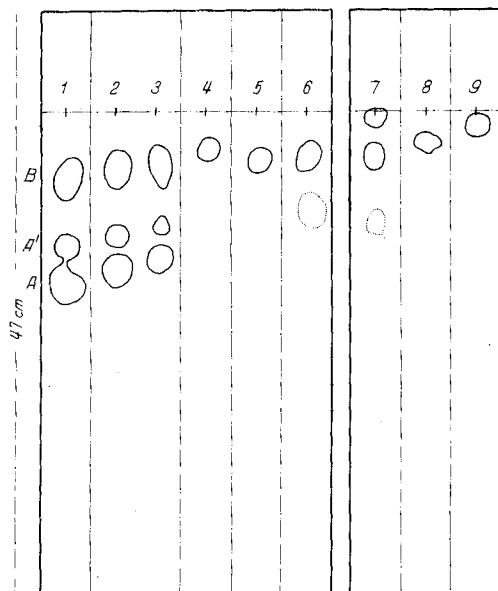
Einzelsamen von Fig. 5a vergrössert.

Untersuchung des Ätherextrakts. Im Papierchromatogramm¹⁾ verhielt sich dieser Extrakt genau gleich wie der entsprechende Extrakt aus *S. divaricatus*. Mit Chloroform als beweglicher Phase (Nr. 2 in Fig. 8) wurden 2 Flecke erhalten. Der langsamer laufende (im folgenden als B-Fleck bezeichnet) entspricht gleichzeitig Divaricosid, Caudosid und „Substanz D“, die alle drei in dem benutzten System fast dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit besitzen. Der rascher laufende (im folgenden als A-Fleck bezeichnet) entspricht der „Substanz A“ im Ätherextrakt aus *S. divaricatus*, die bisher nicht rein isoliert werden konnte. Mit Benzol-Chloroform-(9:1) als beweglicher Phase und entsprechend längerer Versuchsdauer (Nr. 2 u. 3 in Fig. 6) wurde ein ganz analoges Bild erhalten, nur dass der A-Fleck in zwei Flecke aufgetrennt wurde, von denen wir den schwächeren, langsamer wandernden als A' bezeichnen.

Beispiele der papierchromatographischen Kontrolle.

Stationäre Phase: bei Fig. 6—8 gereinigtes Formamid, bei Fig. 9 Wasser. Bewegliche Phase und Versuchsdauer sind unter jeder Figur angegeben. Die durch senkrechte Striche getrennten Nummern sind nicht auf demselben Papierblatt gelaufen. Die absoluten Laufstrecken solcher Proben dürfen daher nicht immer genau verglichen werden.

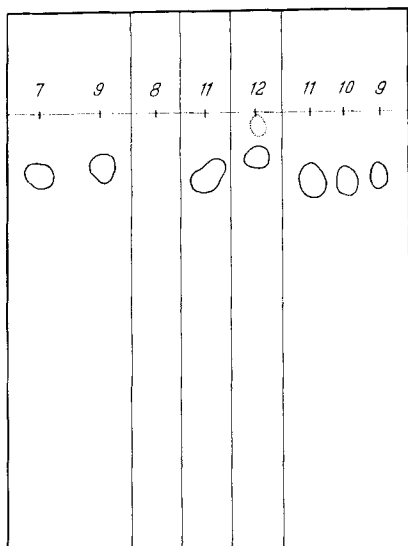
Fig. 6.



Benzol-Chloroform-(9:1) 24 Std.

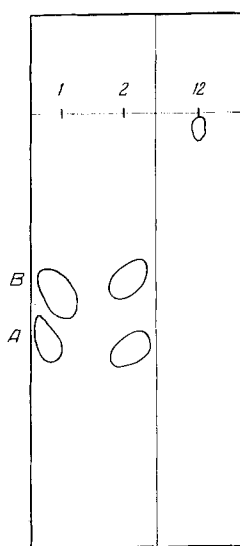
¹⁾ Ausführung nach *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951).

Fig. 7.



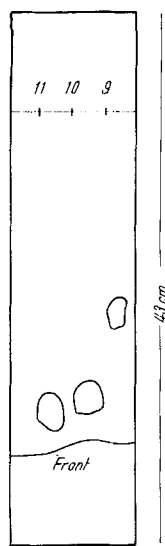
Chloroform
24 Std.

Fig. 8.



Chloroform
8 Std.

Fig. 9.



Wasser: Butanol-
Toluol-(1:1)

- 1 = 0,15 mg Ätherextrakt aus *S. divaricatus*
- 2 = 0,15 mg Ätherextrakt aus *S. wightianus* erster Portion
- 3 = 0,15 mg Ätherextrakt aus *S. wightianus* zweiter Portion
- 4 = 0,03 mg Divaricosid aus *S. wightianus*
- 5 = 0,03 mg Caudosid aus *S. wightianus*
- 6 = 0,05 mg Amorphe Mutterlaugen aus Fr. 16—17, Tab. I
- 7 = 0,15 mg Chloroformextrakt aus *S. wightianus* zweiter Portion
- 8 = 0,03 mg Caudosid aus Fr. 6—7, Tab. III
- 9 = 0,03 mg „Kristallisat E“, Smp. 227—250° aus *S. wightianus*
- 10 = 0,03 mg „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii*
- 11 = 0,03 mg „Kristallisat F“, Smp. 295—305° aus *S. wightianus*
- 12 = 0,150 mg Chloroformextrakt aus *S. wightianus* erster Portion

Die präparative Trennung des Ätherextrakts gab als einzig kristallisierbare Stoffe Divaricosid und Caudosid, also dieselben zwei Glykoside, die zuerst aus *S. divaricatus* isoliert wurden. Die erste Samencharge gab 339 mg (0,23 %) rohes und daraus 235 mg analysenreines Divaricosid, das aber nach dem Spektrum immer noch Caudosid enthielt, sowie 230 mg (0,15 %) rohes und daraus 155 mg analysenreines Caudosid. Die zweite Samencharge (281 g) gab 445 mg (0,16 %) krist. Divaricosid und 386 mg (0,14 %) krist. Caudosid. Ausser diesen zwei krist. Glykosiden wurden auch hier reichliche Mengen amorpher Anteile erhalten, die sich wie die Konzentrate von „Substanz D“ aus *S. divaricatus* verhielten.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Der Chloroformextrakt aus erster Samencharge gab bei der Papierchromatographie mit Formamid als stationärer Phase nur einen Fleck (Nr. 12 in Fig. 7

und 8), dessen Laufstrecke derjenigen von „Kristallinat E“ (Nr. 9) und „Kristallinat F“ (Nr. 11) (siehe unten) entspricht, die in diesem System ungefähr gleich schnell laufen. „Kristallinat E“ ist vielleicht identisch mit „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii* (Nr. 10). Mit Wasser als stationärer Phase (Fig. 9) zeigen aber „Kristallinat E“ und „Kristallinat F“ verschiedene Laufstrecken. Bei der Aufarbeitung der ersten Samencharge ist offenbar das Material, das den A- und B-Fleck gibt, vollständig in den Ätherextrakt übergegangen.

Der Chloroformextrakt der zweiten Samencharge gab bei der Papierchromatographie (Nr. 7 in Fig. 6) zwei starke und einen schwachen Fleck. Der letztere (vielleicht der A-Fleck) wurde nicht sicher zugeordnet. Von den zwei starken Flecken ist der untere der B-Fleck. Der obere wird als E-Fleck bezeichnet. Mit Benzol-Chloroform-(9:1) ist er kaum gewandert (Nr. 7 in Fig. 6). Mit Chloroform nach 24 Std. wurde der B-Fleck (Nr. 8 in Fig. 7) ganz ausgewaschen, der E-Fleck (Nr. 7 in Fig. 7) blieb allein auf dem Papier und erwies sich dabei als einheitlich. Seine Wanderungsgeschwindigkeit entspricht derjenigen von „Kristallinat E“ (siehe unten) (Nr. 9 in Fig. 7).

Die präparative Trennung der Chloroformextrakte gab nur wenig Kristalle. Die 0,99 g Extrakt aus erster Samencharge gaben bei der Chromatographie an Al_2O_3 grosse Verluste, es konnten insgesamt nur 0,215 g eluiert werden. Aus den Eluaten konnten nur 1,5 mg Kristalle gewonnen werden, die bei 295–305° schmolzen, und die wir als „Kristallinat F“ bezeichnen. Der Stoff ist nach Smp., Mischprobe, Papierchromatogramm (Nr. 11 in Fig. 7 u. 9) und Farb-reaktion mit 84-proz. H_2SO_4 wahrscheinlich identisch mit „Nebenprodukt A“ (Smp. 310–312°) aus *S. courmontii*¹⁾.

0,88 g Chloroformextrakt aus zweiter Samencharge gab bei der Chromatographie ebenfalls grosse Verluste. An Kristallen wurden daraus erhalten 11 mg rohes Caudosid und 16 mg rohes „Kristallinat E“ vom Smp. 225–232°. Letzteres gab im Papierchromatogramm (Nr. 9 in Fig. 6, 7 u. 9) nur einen Fleck. Im Formamid-Chloroform-System (Fig. 7) zeigte es eine ähnliche Laufstrecke wie „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii*, im Wasser-Butanol-Toluol-System (Fig. 8) war es merklich weniger beweglich.

Identifizierung der Glykoside. Divaricosid und Caudosid aus *S. wightianus* waren nach Smp., Drehung, Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit den Präparaten aus *S. divaricatus*. Das Caudosid wurde ausserdem als krist. Acetat charakterisiert, das mit Caudosid-diacetat nach Smp. und Mischprobe identisch war.

Von den hochschmelzenden Kristallen (Smp. 295–305°) wurden nur 1,5 mg erhalten, so dass die Drehung nicht bestimmt werden konnte. Die Identität mit „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii* ist somit unsicher.

¹⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 33, 1006 (1950).*

„Kristallinat E“ zeigte nach Umkristallisieren Smp. 227–250° (Zers.) und $[\alpha]_D^{16} = +21,8^\circ \pm 2^\circ$ (in Methanol). Im UV.-Spektrum (vgl. Fig. 10, Kurve 2) war eine Carbonylbande hoher Intensität sichtbar. Obwohl im Papierchromatogramm nur ein Fleck (vgl. Nr. 9 in Fig. 7 u. 9) erhalten wurde, ist die Einheitlichkeit unsicher. Die Analyse passte auf $C_{29}H_{42}O_{10}$ oder $C_{30}H_{44}O_{10}$. „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii* zeigte $[\alpha]_D^{17} = +15,7^\circ \pm 5^\circ$ (in Methanol) und kristallisierte aus Methanol in Nadeln, während „Kristallinat E“ in sechseckigen Blättchen erhalten wurde, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren merklich verschieden, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm bei Anwendung des Wasser-Butanol-Toluol-Systems (vgl. Fig. 9).

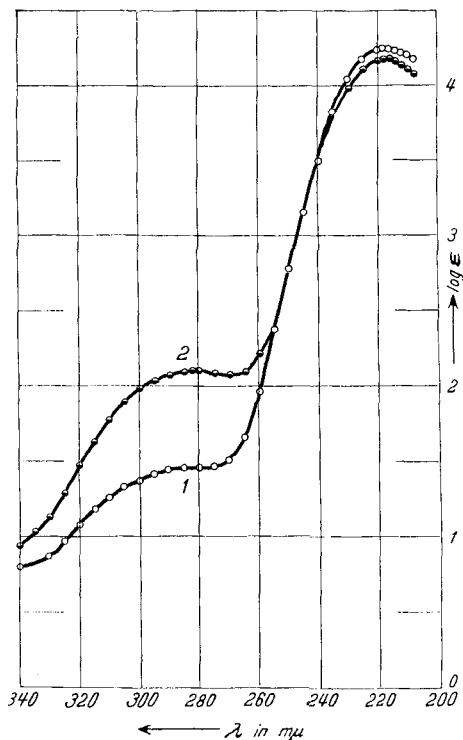


Fig. 10.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

Kurve 1: Divaricosid aus *Strophanthus wightianus*: Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,24$; Inflexion bei 275–290 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,45$, berechnet auf $C_{30}H_{46}O_8$ (534,67).

Die Inflexion dürfte von beigemengtem Caudosid herrühren.

Kurve 2: „Kristallinat E“ aus *Strophanthus wightianus*: Maxima bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,19$; 282 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,11$, berechnet auf $C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65).

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

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass *Strophanthus divaricatus* und *S. wightianus* dieselben zwei Hauptglykoside, Divaricosid und Caudosid, enthalten.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in hier benützter 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 Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform (oder anderem Lösungsmittel soweit erwähnt), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen. Chromatogramme wurden nach dem Durchlaufverfahren¹⁾ ausgeführt. Das verwendete Al_2O_3 wurde ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit²⁾, aber nur bei 180° reaktiviert. Ausführung der *Legal*-Reaktion³⁾, der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens⁴⁾, der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁵⁾, der Zuckerprüfung⁶⁾ und der Papierchromatographie⁴⁾ nach früheren Angaben.

Extraktion der Samen. (Ausgeführt Mai 1952.) Die kahlen, dunkelbraunen, im Schnitt grauweißen Samen (vgl. Photo) waren durchschnittlich 16 mm lang und 3 mm breit. Mittleres Gewicht 28,6 mg. Beim Zerkauen schmeckten sie stark bitter. Extraktion geschah genau nach früherer Vorschrift⁷⁾, Reinigung des rohen Ätherextrakts wie bei analogem Extrakt aus *S. divaricatus*⁸⁾. Ausbeute vgl. Theoret. Teil.

Untersuchung der Ätherextrakte. Die Papierchromatographie zeigte mit reinem Chloroform 2 Flecke (Fig. 8), mit Benzol-Chloroform-(9:1) (Fig. 6) wurden 3 Flecke erhalten.

Tabelle I.

Frak- tions- nummern	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	<i>Raymond</i> - Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Benzol-Chloroform (85:15)	3	schwach	amorph
3—4	„ „ (70:30)	28	+	„
5—6	„ „ (50:50)	15	„	„
7—11	„ „ (20:80)	336	+	214—221°
12—15	Chloroform	192	+	218—221°
16—17	Chloroform-Methanol (99:1)	1540	+	238—245°
18—20	„ „ (99:1)	78	+	230—245°
21—22	„ „ (98:2)	64	+	235—245°
23—24	„ „ (96:4)	100	+	amorph
25	„ „ (92:8)	72	±	„
26	„ „ (85:15)			„
27	Gemisch ⁹⁾			„

¹⁾ *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Trans. 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⁾ *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1740 (1951).

⁷⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1951).

⁸⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **36**, 1007 (1953).

⁹⁾ Mischung gleicher Teile Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

2,065 g Ätherextrakt aus erster Samencharge wurden an 60 g Al_2O_3 chromatographiert. Zur Ablösung jeder Fraktion dienten je 200 cm^3 der in Tabelle I genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 7–11 gaben aus Methanol-Äther 191 mg rohes Divaricosid, Smp. 214–221°. Die Fraktionen 12–15 gaben analog noch 118 mg rohes Divaricosid, Smp. 218–221°. Beide Kristallisate (309 mg) gaben aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther 235 mg analysenreines Produkt, Smp. 218–221°.

Die Fraktionen 16–17 gaben aus Methanol-Äther 208 mg rohes Caudosid, Smp. 238–245°, die Mutterlauge lieferte noch 30 mg rohes Divaricosid. Die verbleibenden Mutterlaugen, 1302 mg, verhielten sich wie das Konzentrat von „Substanz D“ aus *S. divaricatus*.

Die Fraktionen 18–22 gaben aus Methanol-Äther noch 22 mg rohes Caudosid. Die vereinigten Kristalle von rohem Caudosid (230 mg) gaben aus Methanol 155 mg reine Kristalle, Smp. 246–251°.

Die analoge Chromatographie des Ätherextrakts aus zweiter Samencharge (177 mg) lieferte 445 mg nahezu reines Divaricosid, Smp. 217–220°, und 386 mg reines Caudosid, Smp. 248–252°. Ferner 2,14 g amorphes Konzentrat entsprechend „Substanz D“.

Die Mutterlaugen, die wir beim Umkristallisieren des rohen Caudosids aus beiden Chargen erhielten, wurden vereinigt (319 mg) und an 9,6 g Al_2O_3 chromatographiert. Hierauf liessen sich noch 100 mg fast reines Divaricosid und 42 mg Divaricosid vom Smp. 215–219° sowie 45 mg reines Caudosid isolieren.

Untersuchung der Chloroformextrakte. Im Papierchromatogramm wurden mit Benzol-Chloroform-(9:1) 3 Flecke erhalten (Nr. 7 in Fig. 6), von denen der unterste nur schwach war und nicht identifiziert wurde. Der mittlere war der B-Fleck und der oberste der E-Fleck. Mit Chloroform nach 24 Std. wurden die zwei rasch wandernden Flecke völlig vom Papier eluiert, es blieb nur der E-Fleck (Nr. 7 in Fig. 7), der sich dabei als einheitlich erwies.

0,99 g Chloroformextrakt aus erster Samencharge wurden an 30 g Al_2O_3 chromatographiert. Zur Ablösung jeder Fraktion dienten je 100 cm^3 der in Tab. II genannten Lösungsmittel.

Tabelle II.

Fraktionsnummern	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Raymond-Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1–2	Benzol-Chloroform (50:50) . . .	13	—	amorph
3–6	Chloroform	12	—	„
7–9	Chloroform-Methanol (99:1) . . .	46	±	„
10	„ „ (98:2) . . .	18	+	„
11	„ „ (98:2) . . .	12	+	295–305°
12–13	„ „ (98:2) . . .	9	±	amorph
14–17	„ „ (96:4) . . .	59	±	„
18–19	„ „ (94:6) . . .	12	—	„
20–21	„ „ (90:10) . . .	12	—	„
22	„ „ (80:20) . . .	12	—	„
23	„ „ (70:30) . . .	10	—	„
24	Gemisch ¹⁾ + 2% Eisessig			

Lediglich die Fraktion 11 gab aus Methanol-Äther 1,5 mg „Kristalliat F“ in farblosen kleinen Spiessen, Smp. 295–305°.

¹⁾ Mischung gleicher Teile Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

0,88 g Chloroformextrakt aus zweiter Samencharge wurden an 26,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Zur Ablösung jeder Fraktion dienten je 90 cm^3 der in Tab. III genannten Lösungsmittel.

Tabelle III.

Fraktionsnummern	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Raymond-Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Benzol-Chloroform (20:80) . . .	10	—	amorph
3—5	Chloroform	6	—	„
6—7	Chloroform-Methanol (99:1) . . .	139	+	235—240 ⁰
8—9	„ „ (99:1) . . .	16	+	amorph
10—12	„ „ (98:2) . . .	94	+	225—232 ⁰
13—14	„ „ (98:2) . . .	46	+	amorph
15—18	„ „ (96:4) . . .	97	+	„
19—20	„ „ (92:8) . . .	9	—	„
21	„ „ (85:15) . . .	17	—	„
22	Gemisch ¹⁾			
Total		434		

Die Fraktionen 6—7 gaben aus Methanol-Äther 11 mg rohes Caudosid, Smp. 235—240⁰; $[\alpha]_D^{19} = -96,8^0 \pm 5^0$ ($c = 0,4586$ in Methanol).

Die Fraktionen 10—12 gaben aus Methanol-Äther 16 mg rohes „Kristalliat E“, Smp. 225—232⁰.

Divaricosid aus *S. wightianus*. Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther kleine, perlmutterartig glänzende Blättchen, Smp. 218—220⁰; $[\alpha]_D^{18} = -41,0^0 \pm 2^0$ ($c = 1,002$ in Methanol). Mischprobe und Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 genau gleich wie Präparat aus *S. divaricatus*. Nach UV.-Absorptionsspektrum (Kurve 1 in Fig. 10) enthielt auch dies Präparat noch etwas Caudosid.

Caudosid aus *Strophanthus wightianus*. Aus Methanol langgestreckte, sechseckige Blättchen, Smp. 248—252⁰; $[\alpha]_D^{22} = -98,6^0 \pm 2^0$ ($c = 0,9329$ in Methanol). Mischprobe und Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 gleich wie Präparat aus *S. divaricatus*.

Diacetat. 43 mg Caudosid aus *S. wightianus* vom Smp. 248—252⁰ in 0,7 cm^3 abs. Pyridin und 0,5 cm^3 Acetanhydrid 3 Std. auf 75⁰ erwärmt und 14 Std. bei 18⁰ stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 54 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 32 mg dreieckige Blättchen, Smp. 175—180⁰. Nochmal umkristallisiert wie oben, Smp. 183—185⁰. Mischprobe mit Präparat aus *S. divaricatus* gab keine Schmelzpunkterniedrigung.

„Kristalliat F“ Smp. 295—305⁰. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : graubraun (0'), braun mit Violettstich (8'), graublau (23'—150'). „Nebenprodukt A“ (Smp. 310—312⁰) aus *S. courmontii* zeigte sehr ähnliche Farben, die Mischprobe schmolz bei 295—306⁰. Im Papierchromatogramm zeigten beide Präparate gleiche Laufstrecken.

„Kristalliat E“. Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther sechseckige Blättchen, Smp. unscharf 227—250⁰; $[\alpha]_D^{16} = +21,8^0 \pm 2^0$ ($c = 0,9718$ in Methanol).

9,854 mg Subst. zu 1,0140 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,21^0 \pm 0,02^0$

Gewichtsverlust bei Trocknung zur Analyse 2,16%.

4,480 mg Subst. gaben 10,428 mg CO_2 und 3,235 mg H_2O (*A. P.*)

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,88% Gef. C 63,52 H 8,08%

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ (550,63) „ „ 63,25 „ 7,71%

¹⁾ Mischung gleicher Teile Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

Der Stoff war leicht löslich in Aceton, schwerer in Methanol, fast unlöslich in Äther.

Raymond-Reaktion: positiv (blau), *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos), Zuckerprüfung: positiv, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), hellgrauviolett (5'), grau (60'). UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve 2 in Fig. 10.

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

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Strophanthus wightianus* *Wall.* aus Travancore (Südindien) wurden nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der in denselben enthaltenen Fermente 2 krist. Glykoside isoliert und als Divaricosid und Caudosid identifiziert. Daneben wurde eine merkliche Menge eines amorphen Konzentrats erhalten, das ähnliche Eigenschaften zeigte wie das amorphe Konzentrat von „Substanz D“ aus *S. divaricatus*. Ferner wurde in kleiner Menge ein Kristallisat erhalten, das als „Kristallisat E“ bezeichnet wird, sowie in Spuren ein „Kristallisat F“ vom Smp. ca. 300°, das möglicherweise mit „Nebenprodukt A“ aus *S. courmontii* identisch ist.

S. wightianus *Wall.* enthält als Hauptglykoside somit dieselben Stoffe wie *S. divaricatus*.

Department of Pharmaceutical Chemistry,
Andhra University, Waltair, South-India.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.
Department of Chemistry, Delhi University, Delhi, India.

161. Die Konfiguration des Digoxigenins. (Teilsynthese des 3 β , 12 α - und des 3 β , 12 β -Dioxy-ätiansäure-methylesters.)

Glykoside und Aglykone, 116. Mitteilung¹⁾²⁾³⁾

von **S. Pataki**, **Kuno Meyer** und **T. Reichstein**.

(10. VII. 53.)

Die Blätter von *Digitalis lanata* *Ehrh.* enthalten herzaktive Glykoside, denen u. a. das Aglykon Digoxigenin⁴⁻⁶⁾ zugrunde liegt. Digoxigenin besitzt wie Gitoxigenin die Bruttoformel $C_{23}H_{34}O_5$ ⁴⁾.

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

²⁾ Auszug aus der Diss. *S. Pataki*, Basel, die demnächst erscheint.

³⁾ Über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde kurz berichtet: *S. Pataki*, *K. Meyer* & *T. Reichstein*, *Exper.* **9**, 253 (1953). ⁴⁾ *S. Smith*, *Soc.* **1930**, 2478.

⁵⁾ *C. Mannich*, *P. Mohs* & *W. Mauss*, *Arch. Pharm.* **268**, 453 (1930); **272**, 6 (1934).

⁶⁾ *A. Stoll* & *W. Kreis*, *Helv.* **16**, 1049 (1933).