

1. Cellulose powder columns retain fibrinogen, but none of the main components of the native serum.

2. Isolated albumin and an α_1 -acid glycoprotein are not adsorbed on cellulose.

3. γ -Globulins, as obtained by alcohol-salt fractionation, are partially adsorbed. This indicates that they undergo a partial physical change by the isolation procedure and/or storage. The percentage of adsorbed globulins is variable but characteristic for each preparation. Adsorption on cellulose columns may be used for determination of the "purity" of such a fraction or for additional purification.

4. Some aspects of the paper chromatography of plasma proteins are discussed. In this connection it seems particularly important that the adsorptive properties of a small part of the γ -globulins change during contact with the cellulose column. Such changes may be more pronounced on paper sheets.

Die Versuche zu dieser Arbeit hat der Verfasser im University Laboratory of Physical Chemistry, Harvard University, Boston, Mass., im Department of Physiological Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., und im Department of Physiological Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., ausgeführt. Er dankt den amerikanischen Universitäten für die ihm gewährte Gastfreundschaft, sowie der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ für ein Stipendium. Für manchen wertvollen Rat und praktische Hilfeleistung möchte er auch den folgenden Herren seinen Dank aussprechen: Prof. E. Katchalski (Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel), Dr. K. Schmid (Massachusetts General Hospital, Boston, Mass.), Prof. H. F. Deutsch (University of Wisconsin, Madison, Wis.), sowie Prof. H. Vars und Dr. E. Staple (University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.).

Theodor-Kocher-Institut, Universität Bern¹⁾.

12. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus caudatus* (Burm. ex L.) Kurz.

Glykoside und Aglykone, 122. Mitteilung²⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(23. XI. 53.)

Im folgenden wird über die chemische Untersuchung der Samen einer weiteren *Strophanthus*-Art berichtet. Die Samen (vgl. Fig. 2a und 2b) und ein zugehöriges Herbarmuster (vgl. Fig. 1) erhielten wir vom Curator des Botanischen Gartens³⁾ in Bogor (Java) unter der

¹⁾ Jetzige Adresse.

²⁾ 121. Mitt.: R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 76 (1954).

³⁾ Herrn C. L. L. H. van Woerden, Curator des „Kementarian Pertanian, Djawatan Penjelidikan Alam (Kebun Raya Indonesia)“ Bogor-Djawa, Indonesia, möchten wir auch hier unseren besten Dank für dieses wertvolle Material aussprechen.

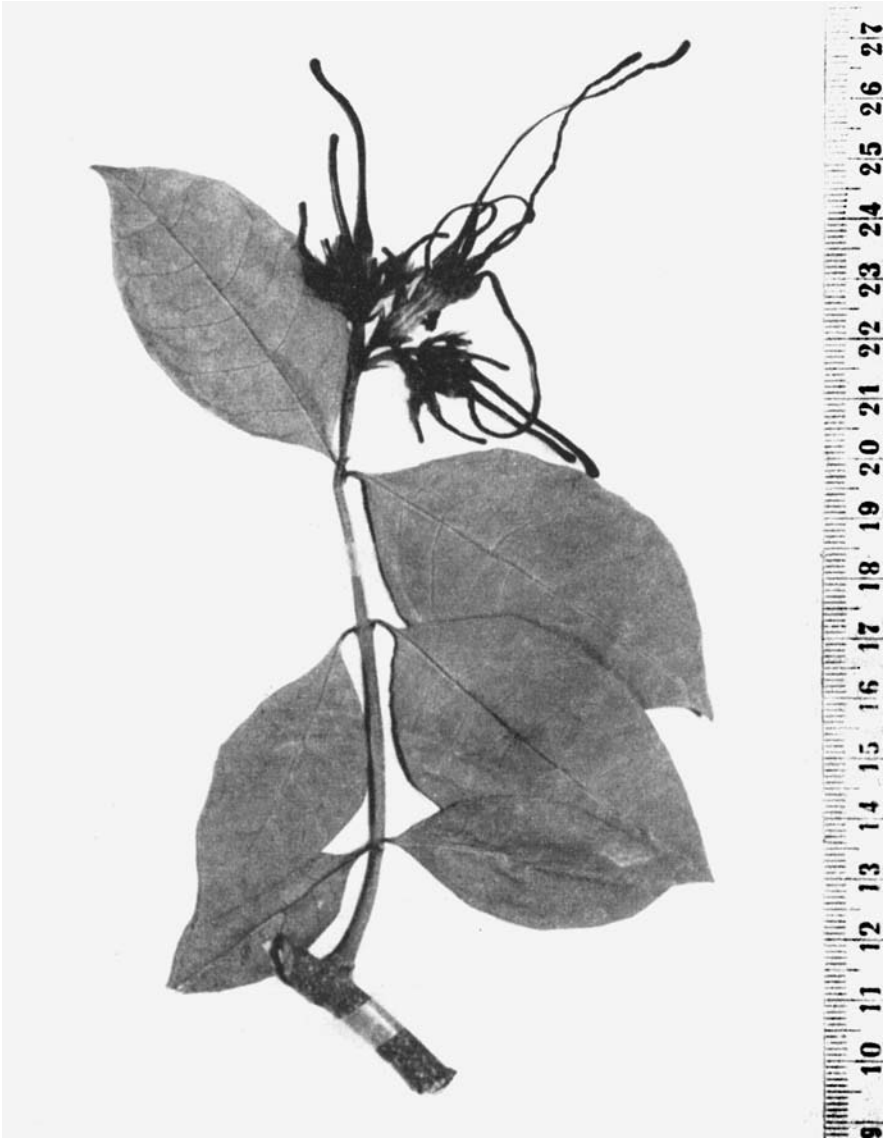


Fig. 1.

Strophanthus caudatus (Burm. ex L.) Kurz¹⁾. Herbarmuster, Zweig mit Blüten. Gesammelt ca. Juli 1952 von kultivierter Pflanze aus dem Botanischen Garten von Bogor-Djawa, Indonesia.

¹⁾ Photo Dr. L. Jenny, Basel.

Bezeichnung *Strophanthus caudatus* Kurz var. *undulata* Franch¹⁾. Nach Privatmitteilung von Herrn Monachino²⁾ unterschei-



Fig. 2a.

Strophanthus caudatus (Burm. ex L.) Kurz, Samen von kultivierten Pflanzen aus dem Botanischen Garten von Bogor-Djawa, Indonesia. Probe a gesammelt Sommer 1950.

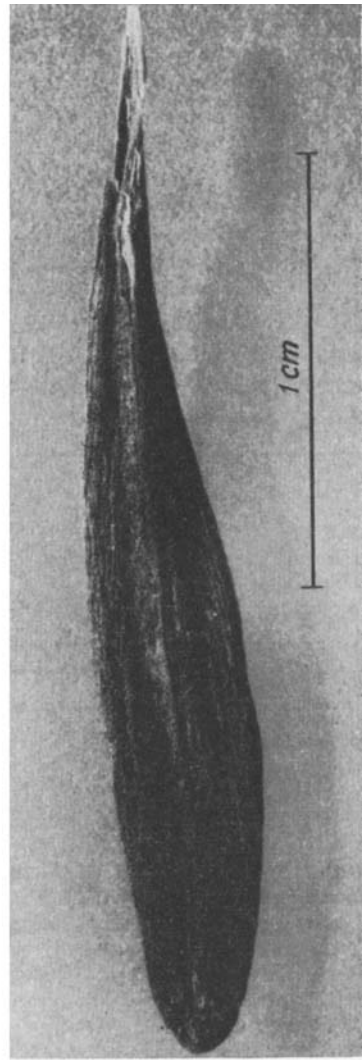


Fig. 2b.

Einzelsamen entsprechend Fig. 2a, vergrößert.

¹⁾ Nouv. Arch. Mus. Paris [3] 5, 265 (1893).

²⁾ Wir danken Herrn J. Monachino vom Herbarium des „Botanical Garden“ New York auch hier vielfach für seine erneute Hilfe. Nach seinen Angaben sind die folgenden 17 in der Literatur beschriebenen Formen von *S. caudatus* mit der Stammform *S. cau-*

det sich diese Form aber nicht genügend von *S. caudatus* (*Burm. ex L.*) *Kurz*¹⁾, um ihr den Rang einer selbständigen Variante zu erteilen. Er betrachtet sie als eines der zahlreichen Synonyma²⁾ für die Stammform. Trotzdem ist es möglich, dass bei verschiedenen Formen auch chemische Unterschiede bestehen³⁾. Da es sich um kultivierte Pflanzen handelt, die unter genauer botanischer Kontrolle standen, dürfte die botanische Bestimmung absolut sicher sein.

Für die Untersuchung standen die folgenden Proben zur Verfügung:

- a) ca. 12 g Samen, gesammelt im Sommer 1950,
- b) 70 g Samen, gesammelt ca. Juni 1951,
- c) 105 g Samen, gesammelt ca. Juni 1952,
- d) 60 g Samen, gesammelt ca. Juli 1952.

Von diesen wurden 79 g (Proben a) und b)) als erste Samencharge und 95 g (von Probe c)) als zweite Samencharge in zwei Ansätzen extrahiert. Dies geschah wie in früheren Fällen⁴⁾ mit Fermentierung, wobei die folgenden Mengen an Extrakten gewonnen wurden.

	Ausbeuten	
	Erste Portion 70 g	Zweite Portion 95 g
Petrolätherextrakt (fettes Öl) . .	19,5 g entspr. 24,6 %	23 g entspr. 24,2 %
Gereinigter Ätherextrakt	0,796 g entspr. 1,01%	0,871 g entspr. 0,92%
Chloroformextrakt	0,184 g entspr. 0,23%	0,246 g entspr. 0,31%
Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt	0,649 g entspr. 0,82%	0,292 g entspr. 0,31%

Der Petrolätherextrakt wurde verworfen und der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde noch nicht untersucht, so dass hier nur über die Trennung der Äther- und Chloroformextrakte berichtet wird.

datatus (*Burm. ex L.*) *Kurz* als synonym zu betrachten: *Echites caudata* *Burm ex L.*; *Apocynum florirostratum* *Noronha*; *Nerium caudatum* *Lam.*; *Strophanthus dichotomus* *P. DC.*; *S. dichotomus* *Burmanni* *P. DC.*; *S. dichotomus* var. *β*, *rotundata* *Pers.*; *Echites dichotoma* *Carey ex Ker.*; *Nerium cordatum* *Lam. ex Ker.*; *Strophanthus terminalis* *Blume*; *S. pentaphyllus* *Griffith*; *S. Horsfieldianus* *Miq.*; *Echites terminalis* *Bl. ex Miguel*; *E. undulata* *L. ex Dietrich*; *Strophanthus caudatus α javanensis* *Franch.*; *S. caudatus γ undulata* *Franch.*⁵⁾; *S. caudatus f. javanensis* *Gilg*; *S. caudatus f. undulata* *Gilg*. Als selbständige Varianten anerkannte er nur *S. caudatus* var. *cochinchinensis* (*Ker.*) *Monach.* und *S. caudatus* var. *Marckii* (*P. DC.*) *Franch.*, die in der botanischen Literatur ebenfalls unter zahlreichen Namen beschrieben sind.

¹⁾ *J. As. Soc. Beng.* [2] **46**, 257 (1877), in *For. Fl. Brit. Burma* **2**, 192 (1877).

²⁾ Siehe Seite 105, Anm. 2.

³⁾ Bei den verschiedenen Formen von *S. sarmentosus*, die botanisch ebenfalls nicht als selbständige Varianten anerkannt sind, wurden teilweise erhebliche chemische Unterschiede beobachtet; vgl. *R. Schnell, J. v. Euw, R. Richter & T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* **28**, 289 (1953).

⁴⁾ Vgl. Vorschrift bei *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

⁵⁾ *Nouv. Arch. Mus. Paris* [3] **5**, 265 (1893).

Zur Kontrolle wurde hier wieder die Papierchromatographie herangezogen. Die Resultate zeigten grosse Ähnlichkeit mit denjenigen bei *S. divaricatus*¹⁾ und *S. wightianus*²⁾.

Untersuchung der Ätherextrakte.

Der Ätherextrakt zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 1 und 4 in Fig. 3 und 4) drei Flecke. Der mittlere wird wieder als B-Fleck bezeichnet, er entspricht dem Divaricosid und dem Caudosid, die in diesem System praktisch gleiche Laufstrecken zeigen. Möglicherweise ist in diesem Fleck auch noch ein dritter amorpher Stoff enthalten, der ebenfalls eine gleiche Laufgeschwindigkeit zeigt, wie die zwei vorgenannten. Ein solcher ist in *S. divaricatus* und *S. wightianus* beobachtet und dort als „Substanz D“ bezeichnet worden. Der am raschesten wandernde Fleck wird hier wieder als A-Fleck bezeichnet. Er zeigt dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit wie „Substanz A“ aus *S. divaricatus* und *S. wightianus* (vgl. Nr. 7 und 9 in Fig. 5). Fraktionen, die den dafür verantwortlichen Stoff („Substanz A“) stark angereichert enthielten (Nr. 9 in Fig. 5), liessen sich bei der Verteilungschromatographie gewinnen, doch konnten daraus bisher keine Kristalle erhalten werden. Ob der hier als „Substanz A“ bezeichnete Stoff mit „Substanz A“ aus *S. divaricatus* und *S. wightianus* identisch ist, bleibt daher unsicher.

Der am langsamsten laufende Fleck wird als G-Fleck bezeichnet. Ein „Kristallisat G“, das eine gleiche Laufstrecke zeigte (Nr. 3 in Fig. 3), liess sich bei der präparativen Trennung in Spuren erhalten.

Für die präparative Trennung wurde der Ätherextrakt zunächst an Al_2O_3 chromatographiert. Bei der ersten Samencharge wurden aus den am leichtesten eluierbaren Anteilen eine kleine Menge Kristalle vom Smp. 270–272° erhalten, die wir als „Nebenprodukt H“ bezeichnen. Sie gaben bei der *Raymond*-Reaktion keine Färbung und wurden nicht weiter untersucht. Beide Samenchargen gaben aus den folgenden Fraktionen zunächst reichliche Mengen krist. Caudosid, das sich mit den Präparaten aus *S. divaricatus* und *S. wightianus* (loc. cit.) als identisch erwies. Zur Charakterisierung wurde es wieder ins krist. Diacetat übergeführt. – Aus den schwerer eluierbaren Anteilen wurde schliesslich noch ein Stoff isoliert, den wir mit keinem bisher bekannten Glykosid identifizieren konnten; wir nennen ihn vorläufig „Kristallisat G“. Im Papierchromatogramm (Nr. 3, Fig. 3) gab er nur einen Fleck („G-Fleck“), doch ist die Einheitlichkeit des Präparates nicht völlig sicher; die isolierte Menge war für eine Analyse nicht ausreichend.

Die Mutterlauge des Caudosids aus beiden Samenchargen, die im Papierchromatogramm (Nr. 5, Fig. 4) zwei Flecke (A und B) zeig-

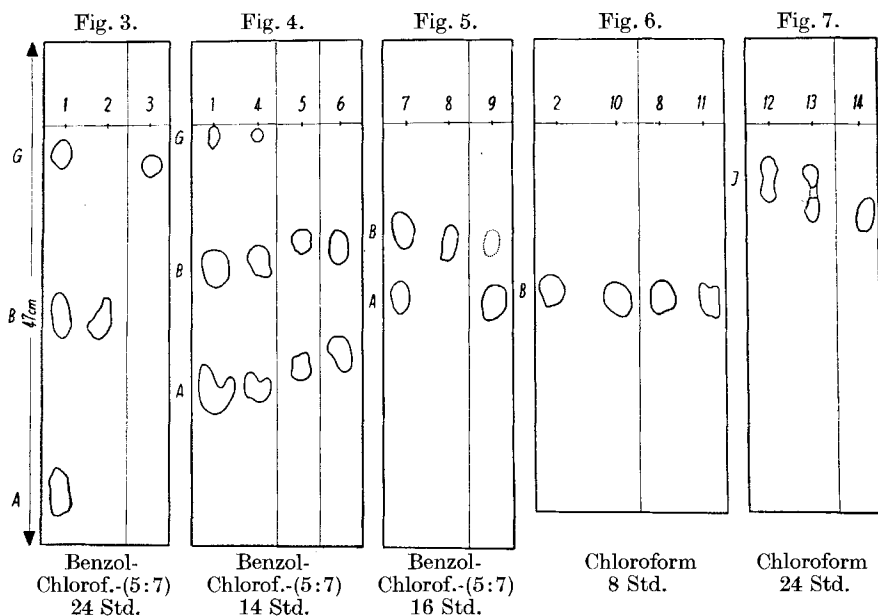
¹⁾ O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 1007 (1953).

²⁾ S. Rangaswami, T. Reichstein, O. Schindler & T. R. Seshadri, *Helv.* **36**, 1282 (1953).

ten, wurden einer Verteilungschromatographie¹⁾ zwischen Wasser auf Kieselgur und Benzol unterworfen. Dabei liess sich noch eine Spur „Nebenprodukt H“ sowie 53 mg Divaricosid gewinnen. Letzteres war nach Smp., Drehung, Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit den Präparaten aus *S. divaricatus* und *S. wightianus*. Wahrscheinlich enthielt es aber wie diese noch etwas Caudosid. In den Mutterlaugen von „Nebenprodukt H“ war „Substanz A“ stark angereichert (Nr. 9 in Fig. 5), doch liessen sich keine Kristalle daraus gewinnen.

Beispiele der papierchromatographischen Kontrolle.

Stationäre Phase überall gereinigtes Formamid. Bewegliche Phase und Versuchsdauer sind unter jeder Figur angegeben. Die durch senkrechte Striche getrennten Nummern sind nicht auf demselben Papierblatt gelaufen, so dass die absoluten Laufstrecken bei solchen Proben nicht immer genau vergleichbar sind.



- 1 = 0,15 mg gereinigter Ätherextrakt aus 1. Samencharge.
- 2 = 0,03 mg Caudosid aus *S. caudatus*.
- 3 = 0,03 mg „Kristallinat G“, Smp. 244–251°.
- 4 = 0,15 mg gereinigter Ätherextrakt aus 2. Samencharge.
- 5 = 0,05 mg Mutterlaugen aus Fr. 5–6, Tab. I.
- 6 = 0,05 mg Gemisch, das für Verteilungschromatographie Tab. II diente.
- 7 = 0,03 mg Konzentrat von „Substanz A“ aus *S. divaricatus*.
- 8 = 0,03 mg Divaricosid, Smp. 219–224° aus Fr. 4–7, Tab. II.
- 9 = 0,05 mg Mutterlauge von Fr. 3, Tab. II.
- 10 = 0,03 mg Caudosid aus *S. wightianus*.
- 11 = 0,03 mg Divaricosid aus *S. divaricatus*.
- 12 = 0,25 mg Chloroformextrakt aus 1. Samencharge.
- 13 = 0,25 mg Chloroformextrakt aus 2. Samencharge.
- 14 = 0,03 mg „Kristallinat J“, Smp. 216–225°, aus Fr. 8, Tab. III.

¹⁾ Es wurde wieder die kürzlich von *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv. 36, 357* (1953), beschriebene Ausführungsform verwendet.

Untersuchung der Chloroformextrakte.

Diese Extrakte gaben bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens nur eine relativ schwache Reaktion. Im Papierchromatogramm (Nr. 12 und 13, Fig. 7) gaben sie einen etwas langgezogenen Fleck, der wahrscheinlich aus zwei nicht ganz getrennten Einzelflecken bestand. – Bei der Chromatographie an Al_2O_3 gab nur der Extrakt der zweiten Charge wenig Kristalle, und zwar zunächst etwas „Nebenprodukt H“ und dann 2,5 mg Nadeln, das wir „Kristalliat J“ nennen. Im Papierchromatogramm gab dieses nur einen Fleck (Nr. 14 in Fig. 7), doch ist die Einheitlichkeit sehr unsicher. „Kristalliat J“ gab eine positive *Keller-Kiliani*-Reaktion und unterschied sich dadurch von „Kristalliat E“ aus *S. wightianus*.

An Kristallen wurden aus beiden Samenchargen (insgesamt ca. 170 g Samen)¹⁾ erhalten: 20,5 mg (entspr. 0,012 %) „Kristalliat H“, 418 mg (0,246 %) Caudosid, 53 mg (0,031 %) Divaricosid, 10 mg „Kristalliat G“ und 2,5 mg „Kristalliat J“. Das Hauptglykosid dieser Samen war somit Caudosid. Sie unterschieden sich von *S. divaricatus* und *S. wightianus* besonders durch den viel geringeren Gehalt an Divaricosid. Ob die nur in Spuren erhaltenen Begleitstoffe teilweise mit denjenigen aus *S. divaricatus* und *S. wightianus* identisch sind, lässt sich jedoch nicht sicher angeben.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 45 Min. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet. Die Chromatogramme wurden nach der Durchlaufmethode²⁾ ausgeführt. Das dafür benützte Al_2O_3 wurde ohne Anwendung von Säure vom Alkali befreit³⁾ und bei 180° reaktiviert. Ausführung der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁴⁾, der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens⁵⁾ und der Papierchromatographie⁶⁾ nach früheren Angaben.

Extraktion der Samen (ausgeführt im Mai und September 1952). Die Samen waren glatt, dunkel-rotbraun, im Schnitt grauweiss. Im Durchschnitt 16,2 mm lang und 31,1 mg schwer. Die Aufarbeitung geschah nach früherer Vorschrift⁶⁾ in zwei Portionen und gab die im theoret. Teil genannten Ausbeuten, wobei der „gereinigte Ätherextrakt“ wieder durch Verteilung des rohen Ätherextrakts zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther gewonnen worden war. Die petrolätherlöslichen Anteile wurden verworfen. Die nach der Extraktion mit Chloroform-Alkohol (2:1)⁷⁾ verbliebene wässrige Phase war nicht mehr bitter; ein Tropfen davon gab bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens keine Blaufärbung (verworfen).

1) Im ganzen wurden 174 g Samen extrahiert. Von den Extrakten wurden kleine Mengen für Papierchromatographie und andere Reaktionen verwendet, so dass für die Isolierung das Material aus ca. 170 g Samen verwendet wurde.

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

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

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

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

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

7) Verhältnis der Volumina; dies gilt für alle folgenden Verhältniszahlen.

Trennung des Ätherextrakts. 860 mg gereinigter Ätherextrakt aus zweiter Samencharge (entspr. 93 g Samen) wurden an 26 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 100 cm^3 der in Tab. I genannten Lösungsmittel.

Tabelle I.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	Raymond-Reakt.	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Menge und Smp.
1-2	Benzol-Chloroform (50:50)	25	-	} A + B	amorph
3-4	Chloroform	4	-		amorph
5	Chloroform-Methanol (99,5:0,5)	152	+		78 mg F. 245-253°
6	Chloroform-Methanol (99,5:0,5)	150	+		} 113 mg F. 240-250°
7-9	Chloroform-Methanol (99,5:0,5)	80	+		
10-14	Chloroform-Methanol (99:1)	191	+		49 mg F. 240-250°
15-17	Chloroform-Methanol (96:4)	77	+		10 mg F. 220-235°
18-20	Chloroform-Methanol (92:8)	47	+		7 mg F. 244-249°
21	Chloroform-Methanol (85:15)	4	-	amorph	
22	Äthylacetat			amorph	

Die Kristalle aus den Fraktionen 5-17 waren untereinander gleich und waren mit Caudosid identisch. Ausbeute 250 mg Nadeln.

Die Fraktionen 18-20 gaben aus Methanol-Äther 7 mg „Kristallinat G“ in zu kugeligen Drusen vereinigten Nadeln, Smp. 244-247°.

Die analoge Chromatographie von 0,780 g gereinigtem Ätherextrakt aus erster Samencharge gab aus den leichtest eluierbaren Anteilen (Fr. 1-2) 10 mg „Nebenprodukt H“, Smp. 270-272°, *Raymond*-Probe: negativ.

Die späteren Fraktionen gaben 168 mg krist. Caudosid und 3 mg „Kristallinat G“.

Zur weiteren Trennung wurden die Mutterlaugen der Fraktionen 5-9 (191 mg, Tab. I) mit dem analogen Material (151 mg) aus erster Samencharge vereinigt (342 mg). Es zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 4) die zwei erwähnten Flecke (A- und B-Fleck). Es wurde an einer Säule aus 100 g gereinigtem Kieselgur (Hyflo Super Cel) mit 100 g Wasser getränkt mit feuchtem Benzol chromatographiert.

Tabelle II.

Verteilungschromatographie der Mutterlaugen.

Fraktions-Nr.	Menge Eluat in cm^3	Durchlaufzeit in Std.	Eindampfrückstand	
			Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Menge und Smp.
1-2	112	38	15	amorph, <i>Raymond</i> : neg.
3	110	14	14	3 mg, Smp. 270-272°
4-7	235	44,5	150	53 mg, Smp. 219-224°
8-21	1130	262	70	amorph

Die Fraktionen 1-2 gaben bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens keine Färbung, sie wurden nicht untersucht.

Die Fraktion 3 gab aus Aceton 3 mg „Nebenprodukt H“, Smp. 270-272°. *Raymond*-Reaktion: negativ. Die Mutterlauge (65 mg) zeigte stark positive *Raymond*-Reaktion.

Im Papierchromatogramm (Nr. 9, Fig. 5) gab sie einen sehr starken A-Fleck und einen ganz schwachen B-Fleck. Weitere Kristalle liessen sich daraus bisher nicht erhalten.

Die Fraktionen 4–7 gaben aus Methanol-Äther 53 mg Divaricosid in Blättchen, Smp. 219–224°. Diese gaben im Papierchromatogramm (Nr. 8 in Fig. 5 und 6) nur einen Fleck (B-Fleck).

Die Fraktionen 8–21 gaben keine Kristalle.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Die Chloroformextrakte aus beiden Samenchargen gaben nur relativ schwache *Raymond*-Reaktion. Im Papierchromatogramm (Nr. 12 und 13 in Fig. 7) gaben sie nur einen langgezogenen Fleck mit geringer Laufgeschwindigkeit, der wahrscheinlich nicht homogen war. Die 246 mg Material aus zweiter Samencharge wurden an 7,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Ablösen der Fraktion dienten je 25 cm³ der in Tab. III genannten Lösungsmittel.

Tabelle III.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfdruckstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Menge und Smp.
1–3	Chloroform	21	amorph
4	Chloroform-Methanol (99:1)	28	amorph
5–7	Chloroform-Methanol (99:1)	25	7,5 mg, Smp. 270–272°
8	Chloroform-Methanol (98:2)	9	2,5 mg, Smp. 216–225°
9–10	Chloroform-Methanol (98:2)	11	amorph
11–13	Chloroform-Methanol (96:4)	22	amorph
14–15	Chloroform-Methanol (92:8)	4	amorph
16–17	Chloroform-Methanol (85:15)	9	amorph
18	Chloroform-Methanol (70:30)	} 8	amorph
19	Äthylacetat		

Die Fraktionen 5–7 gaben aus Aceton-Äther 7,5 mg „Nebenprodukt H“, Smp. 270–272°, *Raymond*-Reaktion: negativ.

Fraktion 8 gab aus Aceton-Äther 2,5 mg „Kristalliat J“, Smp. 216–225°, *Raymond*-Reaktion: positiv.

Die anderen Fraktionen gaben keine Kristalle. Bei der analogen Chromatographie des Chloroformextraktes der ersten Samencharge wurden gar keine Kristalle erhalten.

Caudosid aus *S. caudatus*. Aus Methanol farblose Blättchen, Smp. 248–253°; $[\alpha]_D^{23} = -100,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,907$ in Methanol). *Caudosid* aus *S. wightianus* sowie die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 2 und 10 in Fig. 6).

Beim Umkristallisieren der vereinigten Rohkristalle der Fraktionen 5–17, Tab. I, zeigte das aus der letzten Mutterlauge erhaltene Kristalliat (10 mg) Smp. 210–230°, $[\alpha]_D^{25} = -77,1^\circ \pm 3,5^\circ$ ($c = 0,6045$ in Methanol). Dieses dürfte daher eine Mischung ungefähr gleicher Teile *Caudosid* und *Divaricosid* gewesen sein.

Caudosid-diacetat aus *obigen Präparat*. 21 mg *Caudosid* vom Smp. 248–253° aus *S. caudatus* wurden wie früher acetyliert und gaben 25 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 17 mg feine Nadeln, Smp. 183–185°. Das Präparat aus *S. divaricatus* und die Mischprobe schmolzen gleich.

Divaricosid aus *S. caudatus*. Das Präparat war aus Methanol allein nicht kristallisierbar. Aus Methanol-Äther perlmutterartig glänzende Blättchen, Smp. 218–223°; $[\alpha]_D^{20} = -51,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9408$ in Methanol). *Divaricosid* aus *S. divaricatus* und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Nr. 8 und 11, Fig. 6).

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,02 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchchen). Gewichtsverlust 0,34%.

3,548 mg Subst. gaben 8,795 mg CO₂ und 2,800 mg H₂O (OAB)

C₃₀H₄₆O₈ (534,67) Ber. C 67,39 H 8,67% Gef. C 67,65 H 8,83%

„Nebenprodukt H“. Aus Aceton und Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 270–272°. *Raymond*-Reaktion: negativ; Zuckerprüfung: negativ. Reaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0 Min.), hellgelb (15 Min.), schwach hellgelb (50 Min.), graugelb (22 Std.); mit konz. H₂SO₄: gelborange (0 Min.), rotorange (15 Min.), orangebraun (50 Min.), rotbraun (22 Std.).

„Kristallisiert G“. Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 244–251° (Zers. unter Braunfärbung); $[\alpha]_D^{19} = -77,3^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,6795$ in Methanol).

6,89 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0,525^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Die Kristalle waren leicht löslich in Methanol, schwer löslich in Aceton und sehr schwer löslich in Äther. *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (graublau), *Raymond*-Reaktion: positiv (grünblau), Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: hellgelb (0–2 Min.), hellgelb mit braunen Stellen (2–13 Min.), graublau mit Olivstich (15–60 Min.), grünblau (1–2 Std.). Im Papierchromatogramm gab der Stoff nur einen Fleck (Nr. 3, Fig. 3). Er konnte bisher mit keinem bekannten Glykosid identifiziert werden.

„Kristallisiert J“. Zur weiteren Reinigung war die erhaltene Menge nicht ausreichend. Die aus Aceton-Äther erhaltenen 2,5 mg Rohkristalle waren farblose Nadeln, Smp. 216–225°. *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau), *Raymond*-Reaktion: positiv (graublau). Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: gelb (0 Min.), gelbbraun (2 Min.), violettbraun (10 Min.), blaugrau (30–120 Min.). Im Papierchromatogramm (Nr. 14, Fig. 7) gab der Stoff nur einen Fleck mit einer Laufstrecke, die nur wenig grösser war als diejenige von „Kristallisiert G“.

Die Mikroanalyse wurde im Mikrolabor des Instituts (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Samen von *Strophanthus caudatus* (*Burm. ex L.*) *Kurz* gaben nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der darin enthaltenen Fermente ein Glykosidgemisch. Aus den äther- und chloroformlöslichen Anteilen dieses Gemisches liess sich durch Adsorptionschromatographie als Hauptglykosid krist. Caudosid (0,246%) isolieren. Die Mutterlaugen gaben nach Trennung durch Verteilungschromatographie noch etwas krist. Divaricosid (0,031%). Neben diesen zwei Stoffen wurden noch kleine Mengen „Nebenprodukt H“ isoliert, das kein digitaloides Lacton darstellt, sowie Spuren „Kristallisiert G“ und „Kristallisiert J“. Die zwei letztgenannten Stoffe stellen wahrscheinlich digitaloide Lactone dar, doch ist ihre Reinheit unsicher.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.