

SUMMARY.

The cis and trans forms of 8-methyl-1-hydrindanone (I) have been synthesized from 2-methyl-2-carbethoxy-cyclohexanone (III) *via* the corresponding β -(2-methyl-2-carboxy-cyclohexyl)-propionic acids IIa and IIb.

1-Ethyl-2-methyl-2-carbethoxy-cyclohexanol (VIb) is converted to a stereoisomer upon treatment with strong base. An explanation for this unusual isomerisation reaction is offered.

The allylic rearrangement and substitution of 1-vinyl-2-methyl-2-carbethoxy-cyclohexanol (VIII) have been studied and certain anomalies noted.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

175. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus amboënsis* (*Schinz*) *Engl. et Pax* sowie einer verwandten Form.

Glykoside und Aglykone, 136. Mitteilung¹⁾²⁾³⁾

von J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm und T. Reichstein.

(14. VI. 54.)

Strophanthus amboënsis (*Schinz*) *Engl. et Pax* ist eine in Südwestafrika und an der Südgrenze Angolas (am Rio Kunene) wachsende *Strophanthus*-Art, die mit *S. intermedius Pax* sowie anderen Arten und Formen dieser Gruppe⁴⁾ sehr nahe verwandt ist. Eine sichere Identifizierung ist nur dem Spezialisten auf Grund genügender Herbarproben möglich.

Man kann sich fragen, ob es für eine chemische Untersuchung Sinn hat, auf so kleine morphologische Unterschiede zu achten, wie sie bei den verschiedenen Arten und Formen der *S. intermedius*-Gruppe bestehen. Es ist aber von anderen Pflanzen bekannt, dass verschiedene Formen einer Art, die sich morphologisch bisher nur schwer oder gar nicht eindeutig differenzieren liessen, chemisch merklich verschiedene Stoffe enthalten können. So fanden *Stoll & Renz*⁵⁾ in der roten Form der Meerzwiebel andere Glykoside als in der weissen, obwohl diese zwei Formen botanisch nicht einmal als Varietäten anerkannt sind. Bei *Strophanthus sarmentosus* wurden bisher sogar vier chemisch stark verschiedene Formen aufgefunden⁶⁾, denen die Botaniker bisher nicht den Rang selbständiger Varietäten zuerkennen. Für die im folgenden beschriebene Untersuchung der Samen von *S. amboënsis*

¹⁾ 135. Mitteilung: *W. Rittel & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 1361 (1954).

²⁾ Teilweise Auszug aus der Diss. *H. Hegedüs*, Basel 1953.

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Einleitung des exp. Teils.

⁴⁾ *H. Hess*, *Ber. d. Schweiz. Botan. Ges.* **62**, 80 (1952), und frühere Lit. daselbst.

⁵⁾ *A. Stoll & J. Renz*, *Helv.* **25**, 43 (1942).

⁶⁾ *R. Schnell, J. v. Euw, R. Richter & T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* **28**, 289 (1953).

haben wir uns daher bemüht, Material zu erhalten, das ganz genau der Originaldiagnose von *Schinz*¹⁾ und seine 1 Herbarmaterial²⁾ (vgl. Fig. 3) entsprach.

Grössere Muster von *Strophanthus*-Samen, die als *S. amboënsis* bezeichnet waren, erhielten wir zuerst aus Angola. Es waren die folgenden Proben.

Probe e). 1,7 kg gut ausgereifte Samen, voraussichtlich Gemisch (siehe später) aus der Umgebung von Quilengues (Prov. Huila), Süd-Angola, gesammelt von Herrn *M. A. Ramalho*³⁾ im Sommer 1949.

Probe f). 0,4 kg aus der Umgebung von Vila Arriaga (Prov. Huila) Süd-Angola, erhalten von Herrn Dr. *J. Gossweiler*, gesammelt von Herrn *F. Wallenstein*³⁾ im Oktober 1949 im Auftrag von Ing. *G. Guerra*³⁾, Chefe dos Serviços, Ripartição Central dos Serviços de Agricultura, Luanda, und unter Kontrolle der Herbarmuster und der Samen durch Herrn Dr. *J. Gossweiler*³⁾, Botaniker daselbst und derzeit bestem Kenner der angolensischen Flora.

Probe g). Ca. 1,7 kg gut ausgereifte Samen von gleicher Fundstelle wie Probe f). gesammelt von Herrn *F. Wallenstein* im Oktober 1950, die wir von ihm direkt erhielten.

Herr Dr. *H. Hess* hatte im September 1950 sowie im April-Mai, 1952 die Möglichkeit, die Fundstellen zu besuchen und sich sowohl von Herrn *Ramalho* wie von Herrn *Wallenstein* die Pflanzen zeigen zu lassen, von denen das Samenmaterial gesammelt wurde. Er nahm auch genug Herbarproben mit. Nach genauem Studium kam er zu folgendem Ergebnis:

Samenprobe e). In der Umgebung von Quilengues wachsen in lichten Wäldern auf felsiger Unterlage verschiedene nahe verwandte *Strophanthus*-Arten und Formen der Section *Intermediae*⁴⁾. Neben *S. intermedius* (Herbarmuster *H. Hess* 52/1589) ist besonders eine Form häufig, die zwar mit *S. amboënsis* eine gewisse Ähnlichkeit zeigt, sich von ihm aber deutlich unterscheidet (Herbarmuster *H. Hess* 52/1590)⁵⁾. Die Blätter

1) *H. Schinz*, Verh. Botan. Ver. Brandenburg, **30**, 259 (1888). Zur Nomenklatur vgl. *F. Pax*, Engl. Botan. Jahrbuch **15**, 376 (1892).

2) Im Botanischen Museum der Universität Zürich befindet sich ein einziger, von Herrn Prof. *H. Schinz* dort deponierter Bogen (vgl. Fig. 3) von *S. amboënsis* mit Blüten und Blättern, der nach *H. Hess* daher als Typus anzusehen ist. Der Bogen ist bezeichnet: *Plantae Africae austro-occidentalis ex reg. Amboland* (dann handschriftlich) *Strophanthus Petersiana Klotzsch var. Amboënsis Schinz*, 222 Kunene Sept. 1885 *Hans Schinz*. Eine weitere Eintragung lautet: *Strophanthus amboënsis (Schinz) Engl. et Pax*, det. *E. Gilg*.

3) Wir möchten auch hier den Genannten unseren besten Dank für dieses Material aussprechen. Ganz besonderen Dank sind wir dem leider im Februar 1952 verstorbenen Dr. *J. Gossweiler* und Frau Dr. *Gossweiler* in Luanda sowie Herrn *F. Wallenstein* in Humpata für ihre unermüdliche und tatkräftige Hilfe schuldig, die sie anlässlich einer Expedition unseres Instituts den Herren Dr. *H. Hess* und Dr. *P. Speiser* zukommen liessen. Für solche Hilfe und grosszügige Gastfreundschaft danken wir auch Herrn und Frau *M. Schlachter* in Cassipera, Herrn *F. Tappe* in Catamba, Vila Mariano Machado, sowie Frau *L. Berman* in Pungo Andongo.

4) Die Typen der von *H. Hess* (l. c.) beschriebenen Arten der Section *Intermediae* sind im Herbarium des Instituts für spezielle Botanik an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich deponiert.

5) Die Typen der von *H. Hess* (l. c.) beschriebenen Arten der Section *Intermediae* sind im Herbarium des Instituts für spezielle Botanik an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich deponiert. Duplikate sind Herrn *J. Monachino*, Herbarium des Botanical Garden New York, übersandt worden.

dieser Form sind viel grösser als diejenigen von *S. amboënsis* (aus dem Gebiet des Kunene sowie aus SW-Afrika), haben eine andere Form und eine gelbgrüne Farbe. Dass diese Form von *S. intermedius* genotypisch verschieden ist, scheint auch der Rostpilz, *Hemileia Buntingii*, gemerkt zu haben¹⁾. Er befällt dort *S. intermedius* sehr stark, während die danebenstehenden Sträucher von Hess Nr. 52/1590 keine oder nur wenige Infektionen aufweisen.

Da Herr *Ramalho* beim Sammeln der Samen nicht differenzierte, dürfte nach obigem Befund die Samenprobe e) ein Gemisch darstellen, in dem neben *S. intermedius* und verwandten Formen vor allem die Form vorherrschte, die dem Herbarmuster *Hess* Nr. 52/1590 entspricht.

Samenproben f) und g). In der Umgebung von Vila Arriaga, Prov. Huila (Angola), ca. 700 m über Meer, fand Dr. *Hess* nur eine *Strophanthus*-Form (Herbarmuster *Hess* Nr. 52/1864), die er nach genauem Vergleich als identisch mit seiner Nr. 52/1590 aus Quilengues bezeichnete. Die zwei von Herrn *Wallenstein* gesammelten Samenproben f) und g), die von ihm und von Herrn Dr. *Gossweiler* als *S. amboënsis* bezeichnet wurden, entsprechen somit der reinen Form, von der die Herbarmuster *H. Hess* Nr. 52/1864 und Nr. 52/1590 stammen.

Über eine orientierende chemische Analyse von Samen der Probe e) wurde kurz berichtet²⁾, sie gaben nach Fermentierung die in Tab. 1 genannten Ausbeuten an Kristallen. Dabei wird der früher²⁾ als Glykosid Nr. 800 bezeichnete Stoff jetzt „Kristallinat Nr. 800“ genannt,

Tabelle 1.

Ausbeuten an krist. Glykosiden und krist. Glykosidgemischen
in % des Samengewichts.

	Samenprobe e)	Samenprobe g) entspr. <i>H. Hess</i> Nr. 52/1864	Samen aus Süd- angola, Resultat von <i>Salmon, Fop- piano & Bywater</i>
Sarverosid	0,39%	0,093%	0,30%
Intermediosid	0,40%	0,66 %	0,6 %
Inertosid ^{d)}	} ca. 0,15% Nr. 790 nicht getrennt	—	} 0,09% Nr. 790 nicht getrennt
Leptosid ^{d)}		—	
Panstrosid	0,62%	1,26 %	0,42%
„Kristallinat Nr. 800“ ^{a)} .	0,11%	0,121%	0,06%
Ambostrosid (<i>H.</i> 20) . .	0,07%	0,022%	„new glycoside“
Quilengosid (Nr. 795) ^{a)} .	0,04%	0,062%	—
Glykosid Nr. 856 ²⁾ . . .	0,009%	—	—

und das frühere Glykosid Nr. 795^{a)} wird als Quilengosid bezeichnet, da ersteres sich inzwischen als schwer trennbares Gemisch und letzteres als ein neues Glykosid erwiesen haben. Ambostrosid ist ebenfalls

¹⁾ Dieser Pilz befällt besonders auch *S. sarmentosus*.

²⁾ Glykosid Nr. 856 ist ein neuer Stoff, der bereits früher^{a)} isoliert, aber nicht als solcher erkannt wurde. Beschreibung im exp. Teil dieser Arbeit. Nr. 856 ist sehr schwer von Quilengosid zu unterscheiden.

ein neues Glykosid, dasselbe trifft wahrscheinlich für Glykosid Nr. 856 zu, die beide inzwischen aus derselben Samenprobe e) isoliert wurden¹⁾.

Eine analoge Untersuchung von Probe g) wird im exp. Teil dieser Arbeit beschrieben, das Resultat ist aus derselben Tab. 1 ersichtlich.

Wie nach den botanischen Befunden von *H. Hess* zu erwarten war, gaben die zwei Proben e) und g) chemisch ähnliche Resultate,



Fig. 1.

Herbarmuster *Strophanthus* spez. der *S. intermedius*-Gruppe²⁾. Gesammelt von Herrn *F. Wallenstein* im Oktober 1950 im Buschwald ca. 10 km westl. Vila Arriaga (Prov. Huila) Süd-Angola, ca. 700 m ü.M. Von dieser Form stammen unsere Samenproben f) und g). Das Herbarmuster entspricht nach Befund von Herrn Dr. *H. Hess* genau seiner Nr. 52/1864, die er am 22. 5. 1952 am gleichen Standort gesammelt hat.

lediglich Inertosid und Leptosid konnten aus Probe g) bisher nicht isoliert werden. Diese zwei Samenproben enthielten zudem dieselben zwei Hauptglykoside (Intermediosid und Panstrosid) wie die Samen von *S. intermedius*^{a) d)}, *S. schuchardtii*³⁾ und *S. amboënsis* aus SW-Afrika (vgl. Tab. 3). In den Nebenglykosiden fanden sich dagegen merklliche und wahrscheinlich charakteristische Unterschiede. Die Proben e) und g) enthielten relativ viel Sarverosid und „Kristal-

1) Isolierung vgl. exp. Teil dieser Arbeit.

2) Aufgenommen von Herrn Dr. *L. Jenny*, Basel.

3) *R. Foppiano, M. R. Salmon & W. G. Bywater*, Am. Soc. **74**, 4537 (1952); vgl. auch spätere Mitteilung *O. Edelmann, Ch. Tamm & T. Reichstein*.

lisat Nr. 800¹. Ersteres wurde in *S. intermedius* nicht, und in *S. amboënsis* höchstens in Spuren (0,01%) aufgefunden. „Kristallisat Nr. 800¹“ wurde zuerst in Spuren (0,01%) aus *S. intermedius* isoliert, in *S. amboënsis* konnten wir es bisher nicht auffinden, obgleich es durch Chromatographie an Al_2O_3 relativ leicht isolierbar ist.

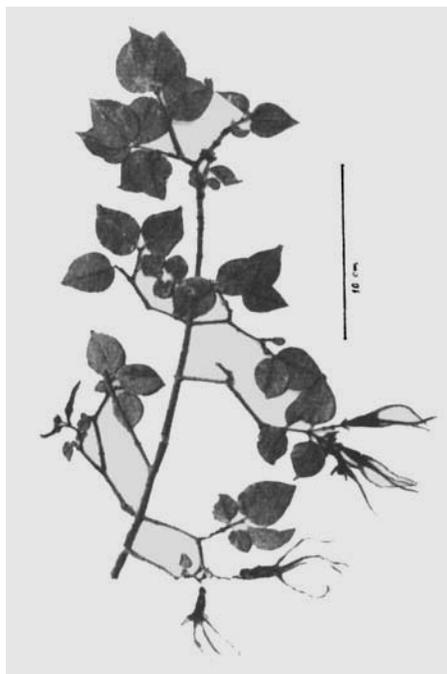


Fig. 2.

Herbarmuster von authentischem *Strophanthus amboënsis* (*Schinz*) *Engl. et Pax*¹. Gesammelt Nov. 1950 von Herrn *W. Triebner*. In Granitspalten auf den Spitzkuppen westlich Usako, Südost-Afrika.

Vor kurzem berichteten *Salmon, Foppiano & Bywater*²) über die Analyse von *Strophanthus*-Samen, die ebenfalls unter der Kontrolle von Herrn Dr. *J. Gossweiler* in Südangola gesammelt und von ihm als *S. amboënsis* (*Schinz*) *Engl. et Pax* bezeichnet worden waren. Sie erhielten daraus nach Fermentierung die in Tab. 1 genannten Glykoside. Da sie zur Analyse dieselbe Methode wie wir benützten, sind die erhaltenen Ausbeuten gut vergleichbar. Der von ihnen erhaltene, als „new glycoside“ bezeichnete Stoff dürfte nach den Analysendaten und sonstigen Eigenschaften mit unserem „Kristallisat

¹) Aufgenommen von Herrn Dr. *L. Jenny*, Basel.

²) *M. R. Salmon, R. Foppiano & W. G. Bywater*, *Am. Soc.* **74**, 4536 (1952).

Nr. 800“ identisch sein¹⁾. Ihre Resultate sind dann äusserst ähnlich wie unsere bei Probe g) und besonders bei Probe e) erhaltenen. Der hohe Gehalt an Sarverosid sowie das reichliche Vorkommen von „Kristallinat Nr. 800“ sprechen dafür, dass es sich nicht um typengetreuen *S. amboënsis* gehandelt hat, sondern wahrscheinlich um die in Südafrika häufige Form, die unseren Proben f) und g) entsprach, oder um ein Gemisch ähnlich wie unsere Probe e). Dies ist auch deswegen nahelie-

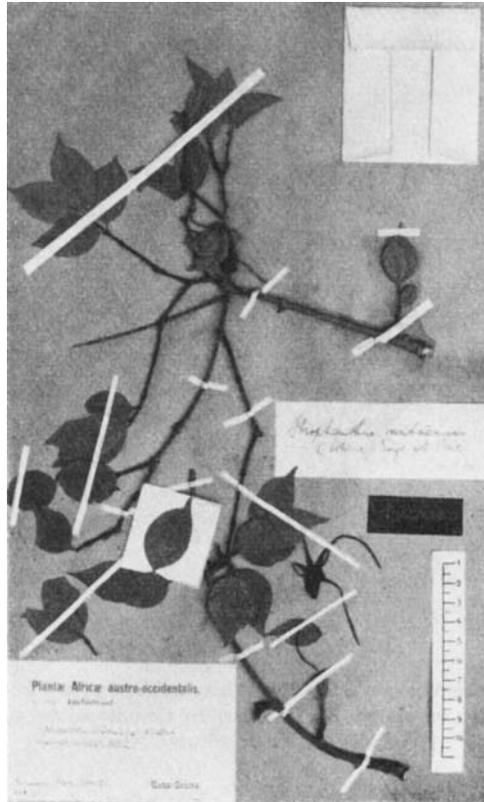


Fig. 3.

Strophanthus amboënsis (*Schinz*) *Engl. et Pax*. Typus aus dem Botanischen Museum der Universität Zürich²⁾.

¹⁾ Ein scheinbarer geringer Unterschied in der spez. Drehung ist nicht signifikant, denn „Kristallinat Nr. 800“ hat sich inzwischen als schwer trennbares Gemisch von 3 Stoffen erwiesen, worüber demnächst berichtet wird. Es ist daher verständlich, dass verschiedene Präparate etwas unterschiedliche Drehungen zeigen. Für das erste Präparat (*Helv.* **34**, 1832 (1951)) wurde $[\alpha]_D^{20} = -34,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1203$ in Methanol) gefunden. Bei neueren Präparaten fanden wir Werte, die zwischen $-24,4^\circ$ und $-32,0^\circ \pm 3^\circ$ schwankten. *Salmon* und Mitarbeiter fanden für ihr „new glycoside“ $[\alpha]_D = -25,2^\circ$ in Methanol.

²⁾ Aufgenommen von Herrn *F. Bopp*, Herrliberg-Zürich. Wir danken Herrn Prof. *A. U. Däniker*, Zürich, auch hier für diese Photographie.

gend, weil die Samen von Herrn Dr. *Gossweiler* beschafft wurden¹⁾, der uns auch Probe f) sandte.

Beschaffung der Samen von authentischem
Strophanthus amboënsis.

Allen Anforderungen an genaue botanische Identität entsprachen die vier folgenden Samenproben mit Herbariumsmustern aus SW-Afrika. Die ersten drei wurden von *L., S., A. F.* und *W. Triebner*, Windhoek, Südwestafrika, die vierte von Herrn *F. Gaerdes*, Okahandja, Südwestafrika, gesammelt²⁾. Herr *W. Triebner* schrieb uns (18. 9. 50) dazu folgendes:

„In Südafrika wächst nur diese *Strophanthus*-Art. Sie findet sich dort sporadisch entlang der Namib-Randgebirge, anfangend bei Aus im Süden bis zum Kunene, also in einer Länge von rund 1000 km und in einer Breite von 15–30 km³⁾. Man findet die Pflanzen einzeln oder gelegentlich auch 2–3 zusammen mit Zwischenräumen von 100–500 m. Sie wachsen meist im unzugänglichsten Gelände⁴⁾ am Fuss der Granitberge in Schluchten. Der Regenfall beträgt beim südlichsten Standort jährlich nur 20 mm im Durchschnitt, beim nördlichsten ca. 400 mm.“

Probe a). (Brief 20. Nov. 50.) 1 kg Samen und Herbariumsmuster, gesammelt am 12. Nov. 1950⁵⁾ von *W. S.* und *A. F. Triebner*. Standort: Erongebirge, SW-Afrika, 20 Meilen westlich Karibib, erstreckt sich in einer Länge von 45 Meilen Richtung Süd-Nord. Schluchten an den Westhängen und am Fuss des Gebirges, wo sich das spärliche Regen- und Nebelwasser sammelt. Regenfall im Durchschnitt 100 mm jährlich. Maximaltemperatur im Schatten +48° (C). Minimaltemperatur im Winter (oft nur für halbe Std.) bis –8°.

Probe b). (Brief 30. Nov. 1950.) 1 kg Samen und Herbariumsmuster, gesammelt am 16.–18. Nov. 1950 von *W. Triebner*. Standort: Spitzkuppen (Granitberge 90 Meilen nördlich Swakopmund, 35 Meilen westlich Usakos), Namib-Randgebirge, SW-Afrika. In Rissen des sonst kalten Granitgesteins, da wo das abfließende spärliche Regenwasser gehemmt wird. Regenfall ca. 30 mm jährlich. Maximaltemperatur im Schatten 48–50°. Minimaltemperatur (nur etwa alle 10 Jahre einmal vorkommend) bis –12°, im allgemeinen frostfrei.

Probe c). (Brief 10. Dez. 1950.) 3 kg Samen und Herbariumsmuster, gesammelt von *W. S.* und *A. F. Triebner*. Standort: Brandberge, ein sehr grosses, etwa 35 Meilen langes und ca. 25–30 Meilen breites Granitgebirge von 2800 m Höhe, die höchste Erhebung Südwests, 120 km nördlich von Swakopmund, 60 Meilen küsteneinwärts am Rande der

¹⁾ Herr Dr. *J. Gossweiler* war, wie erwähnt, sicherlich der beste Kenner der Flora Angolas. Er verfügte aber über kein typentreues Vergleichsmaterial von *S. amboënsis* aus SW-Afrika und hat dementsprechend auch unsere Proben f) und g) als *S. amboënsis* bezeichnet. Ferner konnte er die Standorte nicht selbst aufsuchen und musste die Samen von Hilfskräften oder befreundeten Siedlern sammeln lassen. Sein bester und zuverlässigster Sammler für die *Strophanthus*-Form, die er als *S. amboënsis* ansah und die der Herbariumnummer *H. Hess* 52/1864 entspricht, war nach seinen Angaben Herr *F. Wallenstein*, der auch unsere Proben f) und g) gesammelt hat.

²⁾ Wir möchten auch hier Herrn *W. Triebner* und Herrn *F. Gaerdes* für ihre sorgfältige und mühsame Arbeit und ihre wertvollen Angaben unseren besten Dank aussprechen.

³⁾ Nach Mitteilung von Herrn *F. Gaerdes* wird *S. amboënsis* gelegentlich aber auch weiter östlich angetroffen. Der Fundort bei Okahandja liegt etwa 250 km von der Küste entfernt. *Schinz* fand ihn in den Wäldern des nördlichen Ovambolandes, also ebenfalls weiter im Landesinnern.

⁴⁾ Das Vorkommen greift an vielen Stellen in die Sperrgebiete 2–5 und das Kaokoveld ein, so dass Bewilligungen zum Betreten dieses Gebietes erforderlich sind. Für wissenschaftliche Zwecke werden diese jederzeit erteilt.

⁵⁾ Die Samen reiften im Jahre 1950 wohl wegen der aussergewöhnlich späten Regen erst sehr spät (Mitt. vom 11. Okt. 50).

subtropischen Zone Südwests. Wächst wie an den südlicheren Standorten in den Spalten des Granitgebirges. Durchschnittlicher Regenfall 350—450 mm jährlich. Maximaltemperatur im Schatten 45—48°, Minimaltemperatur 0°. Sehr viele der alten Pflanzen waren dort infolge der durch Eingeborene in diesem Sperrgebiet verursachten Grasbrände vernichtet, aber ein ganz junger, ein- bis zweijähriger Nachwuchs war zu finden, im Gegensatz zu den südlichen Fundstellen, wo keine jungen Pflanzen gesichtet wurden.

Probe d). (Briefe 25. Sept. 1950, 11. Nov. 1951 und 13. Dez. 1951.) 0,6 kg Samen, gesammelt am 3. Sept. 1950 von Herrn *F. Gaerdes* im Bergland bei Okahandja (Kaiser-Wilhelm- und Otjitasu-Berge). Standort ca. 12 km östlich von Okahandja auf etwa 1500—1550 m Höhe in einer engen, nach Süden und Osten offenen Schlucht zwischen Gneisblöcken. Es handelt sich um ein inselförmiges Verbreitungsgebiet auf Granit- und Gneis-Untergrund von etwa 5 km Durchmesser. Während an den meisten Stellen die Pflanzen nur einzeln stehen, finden sie sich in der genannten Schlucht ziemlich dicht gedrängt, oft nur wenige Meter voneinander. Bei alten Pflanzen handelte es sich um mehrstämmige Büsche von 2½—3 m Höhe, deren Triebe herabhängen. Junger Nachwuchs wurde nicht beobachtet. Durchschnittliche Regenmenge der Jahre 1923—1945 war 345,7 mm. Die grösste Regenmenge (1933/34) 1036 mm, die geringste (1940/1941) 165,6 mm. Die Niederschläge fallen sehr selten als längere Landregen, sondern meistens als schwere Sturzregen mit Gewittern. Zur Zeit der Samenernte waren etwa 50% der aufgefundenen Früchte bereits aufgeplatzt und die Samen ausgeflogen. Die Sträucher völlig blatt- und blütenlos. Zwei eingesandte ganze Früchte entsprachen dem hier vorhandenen Belegmaterial. Herbarmuster ohne Blüten wurden in derselben Schlucht am 30. 3. 1951 gesammelt.

Botanische Kontrolle.

Die übersandten Herbarmuster (Blüten, Blätter und Früchte) wurden von Herrn Dr. *H. Hess* mit dem genannten Originalmaterial (Fussnote 2, S. 1494) von Herrn Prof. *H. Schinz* verglichen. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung bei allen vier Proben. Die Wuchsform der Pflanze, sowie die Grösse, Form und Farbe der Blätter waren charakteristisch, ebenso die Merkmale an den Blüten.

Herr Dr. *H. Hess* hatte 1951/1952 nochmals die Möglichkeit, Angola zu bereisen, und konnte dabei bis zum Rio Kunene an der Südgrenze gelangen. Dies ist der locus classicus, von dem das erwähnte, in Zürich deponierte Herbarmuster von *Schinz* stammt. *Hess* hat auch dort Herbarmaterial von *S. amboënsis* (*Hess* Nr. 52/1969) gesammelt und ebenfalls sehr gute Übereinstimmung mit dem genannten Typusmaterial von *Schinz* festgestellt. Die Pflanzen wuchsen dort in Akazienwäldern mit Dornbusch auf Sandboden und erreichten Höhen von 3 m. Die ausgewachsenen Blätter waren, verglichen mit dem verwandten *S. intermedius* recht klein, zudem waren sie graugrün und nicht dunkelgrün wie bei letzterer Art. Blattform und Grösse waren bei den verschiedenen Sträuchern einheitlich. Alle anderen in Angola angetroffenen Arten und Formen von *Strophantus* waren von diesen authentischen *S. amboënsis* deutlich verschieden¹⁾. *Hess* Nr. 52/1864 aus Vila Arriaga und *Hess* Nr. 52/1590 aus Quilengues hatten viel grössere Blätter, obgleich die Pflanzen dort auf ebenso kargen Standorten wuchsen.

¹⁾ Vgl. auch *H. Hess*, Ber. d. Schweiz. Botan. Ges. **62**, 80 (1952). Zur Zeit der Drucklegung dieses Artikels verfügte er noch nicht über die eigenen Muster vom Rio Kunene.

Chemische Untersuchung.

Von authentischem *S. amboënsis* wurden bisher nur die Proben a) und d) analysiert. Die Extraktion geschah genau gleich wie früher mit Fermentierung^{a)}). Aus je 500 g Samen erhielten wir die in Tab. 2 angegebenen Mengen an Extrakten.

Tabelle 2.

Ausbeuten an Extrakten aus *S. amboënsis*.

	Samenprobe a)	Samenprobe d)
Petrolätherextrakt (fettes Öl) . .	126,8 g = 25,4 %	102 g = 20,4 %
Ätherextrakt gereinigt ²⁾	6,421 g = 1,28%	6,53 g = 1,3 %
Chloroformextrakt	36,407 g = 7,28%	29,0 g = 5,8 %
Chf.-Alk-(2:1)-Extrakt	4,454 g = 0,89%	2,25 g = 0,45%

Der Petrolätherextrakt (fettes Öl) wurde verworfen. Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde noch nicht untersucht. Die ausgeschüttelte wässrige Phase zeigte nach Vorreinigung mit Alkohol noch merklich bitteren Geschmack. Das Material gab bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens aber erst bei Anwendung von 1–2 mg noch einen grüngelben Fleck, enthielt somit nur sehr wenig digitaloide Laktone und wurde noch nicht untersucht.

Untersuchung der Probe d) (*Gaerdes*).

Trennung des Ätherextrakts. Diese gab im Papierchromatogramm 5 Flecken, die nach zunehmender Wanderungsgeschwindigkeit geordnet wahrscheinlich den folgenden Stoffen entsprachen³⁾: 1. Panstrosid + „Kristalliat Nr. 800“ und event. andere, 2. Leptosid, 3. unsicher (evtl. Sarverogenin), 4. Inertosid, 5. Intermediosid. Bei der präparativen Trennung wurde ein Teil Intermediosid (1,76 g, nicht ganz rein) zuerst durch direkte Kristallisation abgeschieden. Die Mutterlauge gab nach Chromatographie an Al_2O_3 die folgenden Kristalle: Intermediosid (1,044 g rein), Sarverosid (roh 55 mg, davon 24 mg rein), „Kristalliat Nr. 790“ (365 mg) sowie eine Spur Substanz Nr. 752⁴⁾. Das „Kristalliat Nr. 790“, das sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Chromatographie an Al_2O_3 trennen lässt, wurde einer Verteilungschromatographie^{c)} unterworfen (siehe unten).

Trennung des Chloroformextrakts. Die 29 g Material wurden zunächst an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich folgende Kri-

¹⁾ Geringe Abänderung bei Samenprobe d) vgl. exp. Teil.

²⁾ Gereinigt durch Verteilung zwischen 50-proz. Alkohol und Petroläther, wobei letzterer noch Fettreste entfernte.

³⁾ Die Zuordnung ist nicht ganz gesichert, da zur Zeit dieser Prüfung noch kein reines Inertosid und Leptosid zur Verfügung standen.

⁴⁾ *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 33, 465 (1950).*

stalle erhalten liessen: Intermediosid (6,9 g), „Kristallisat Nr. 814“ (0,975 g), „Kristallisat Nr. 790“ (2,01 g), Panstrosid (2,95 g) und Ambostrosid (0,270 g). „Kristallisat Nr. 814“ erwies sich nach Papierchromatographie (Fig. 8, Nr. 21) als Gemisch von viel Leptosid¹⁾ mit Intermediosid. Es wurde durch Verteilungschromatographie getrennt und gab 215 mg Intermediosid und 455 mg Leptosid.

Trennung von „Kristallisat Nr. 790“. Die „Kristallisate Nr. 790“ aus Äther- und Chloroformextrakt wurden vereinigt (2,375 g). Dieses Material gab im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 4) vier Flecken, von denen der oberste aber nicht gewandert ist. 2,3 g davon wurden einer zweimaligen Verteilungschromatographie^{c)} unterworfen, worauf sich die folgenden 6 Stoffe in Kristallen isolieren liessen: Intermediosid (215 mg), Inertosid (545 mg), Leptosid (171 mg), ein neues Glykosid (187 mg), das wir als Ambosid bezeichnen, „Genin H 15“ (34 mg)²⁾, und Quilengosid (12 mg). Die drei gewanderten Flecken des genannten Papierchromatogramms (Nr. 6 in Fig. 4) liessen sich den folgenden Stoffen zuordnen: Der unterste Fleck entspricht Intermediosid, der zweite Inertosid, während der dritte, langgezogene Fleck wahrscheinlich von Ambosid, Leptosid und Quilengosid gemeinsam hervorgerufen war, da diese drei Stoffe im genannten System sehr ähnliche Wanderungsgeschwindigkeiten zeigen. Zur Hauptsache muss dieser Fleck aber von Leptosid stammen, da dieses mengenmässig stark überwiegt. „Kristallisat Nr. 790“ aus *S. amboënsis* war also etwas anders zusammengesetzt als „Kristallisat Nr. 790“ aus *S. intermedium*^{c)}.

Anschliessend wurden noch 2,25 g einer amorphen Mutterlauge des „Kristallisats Nr. 790“ untersucht. Im Papierchromatogramm (Nr. 7 in Fig. 4) wurden nur zwei starke und ein schwacher Fleck erhalten. Die Verteilungschromatographie dieses Materials gab die folgenden Kristalle: Intermediosid (180 mg), Sarverogenin³⁾ (121 mg), Inertosid (13 mg), Sarmutogenon (100 mg) (nicht ganz sicher identifiziert)⁴⁾, Sarmutogenin (132 mg), „Genin H 15“ (156 mg) und Panstrosid (62 mg). In Fig. 7 (Nr. 9, 19, 20) wird der papierchromatographische Nachweis von Sarverogenin und Sarmutogenin gezeigt.

¹⁾ Hier ist es erstmals gelungen, Leptosid in stark angereicherter Form, ohne vorherige Verteilungschromatographie, zu isolieren. Aus obigem Präparat liessen sich durch Umkristallisieren 325 mg Kristalle vom Smp. 200—203° gewinnen, die aber immer noch ca. 14% Intermediosid enthielten (vgl. exp. Teil).

²⁾ „Genin H 15“ erwies sich als Gemisch von Quilengenin mit einem weiteren Genin, das sich wahrscheinlich von Glykosid Nr. 856 ableitet.

³⁾ Die Geneine dürften wahrscheinlich bei der Herstellung der Extrakte entstanden sein. Geneine werden leicht gefunden, wenn beim Eindampfen der mit $Pb(OH)_2$ gereinigten Lösung das pH merklich unter 6 sinkt, was zwar ein Kunstfehler ist, aber gelegentlich vorkommen kann.

⁴⁾ Die Hauptmenge zersetzte sich beim Versuch zum Umkristallisieren.

Beispiele für die Kontrolle durch Papierchromatographie.

Ruhende Phase überall entsäuertes Formamid^{d)}. Angabe der Papiersorte¹⁾, der beweglichen Phase, Versuchsdauer und Temperatur unter jeder Figur. Die durch senkrechte Striche getrennten Nummern (in Fig. 4) sind nicht auf demselben Blatt gelaufen.

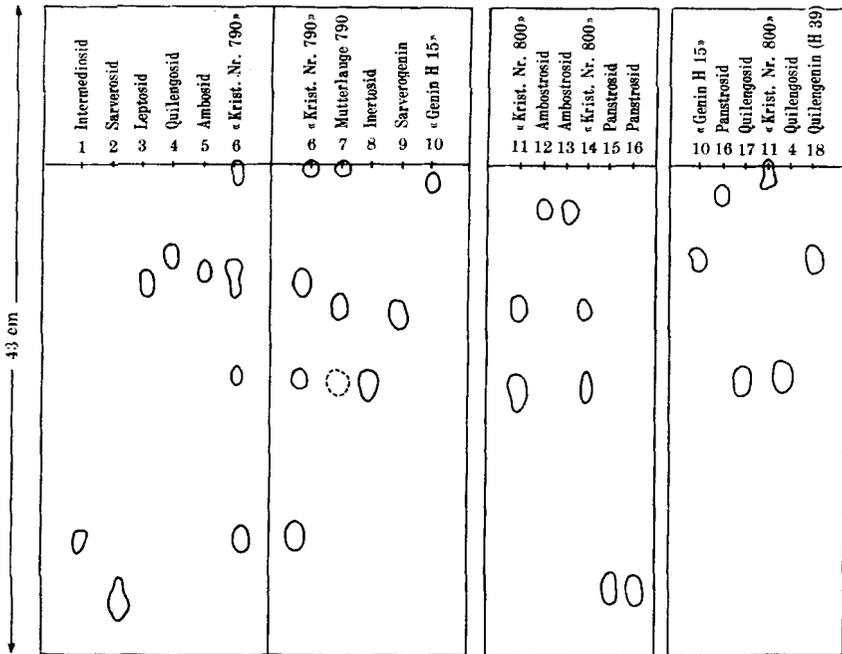


Fig. 4.
Whatman Nr. 1
Be-Chf. (7:5) 9 Std. 17°

Fig. 5.
Whatman Nr. 4
Chloroform 6 Std. 17°

Fig. 6.
Whatman Nr. 1
Be-Chf-(7:5) 6 Std. 17°

Die folgende Numerierung gilt für die Fig. 4—15.

1. 30 γ Intermediosid aus *S. intermedius*.
2. 30 γ Sarverosid aus *S. sarmentosus*.
3. 30 γ Leptosid aus *S. intermedius*.
4. 30 γ Quilengosid (Nr. 795) authentisch.
5. 30 γ Ambosid aus *S. amboënsis* Probe a).
6. 150 γ Kristallinat Nr. 790 aus *S. amboënsis* Probe d).
7. 150 γ Mutterlaugen von Nr. 790 aus *S. amboënsis* Probe d).
8. 30 γ Inertosid aus *S. intermedius*.
9. 30 γ Sarverogenin aus Intermediosid.
10. 30 γ „Genin H 15“ aus *S. amboënsis* Probe a).
11. 30 γ „Kristallinat Nr. 800“ aus Probe g).
12. 30 γ Ambostrosid aus *S. amboënsis* Probe a).
13. 30 γ Ambostrosid aus Probe g).
14. 30 γ „Kristallinat Nr. 800“ aus *S. intermedius*.
15. 30 γ Panstrosid aus Probe g).
16. 30 γ Panstrosid aus *S. intermedius*.

¹⁾ *Whatman* Nr. 4 Papier gibt erheblich raschere Wanderungsgeschwindigkeiten als *Whatman* Nr. 1. Es ist daher zur Trennung der langsam laufenden Stoffe (Panstrosid, „Kristallinat Nr. 800“, Ambosid, Leptosid, Quilengosid usw.) besser geeignet als Nr. 1.

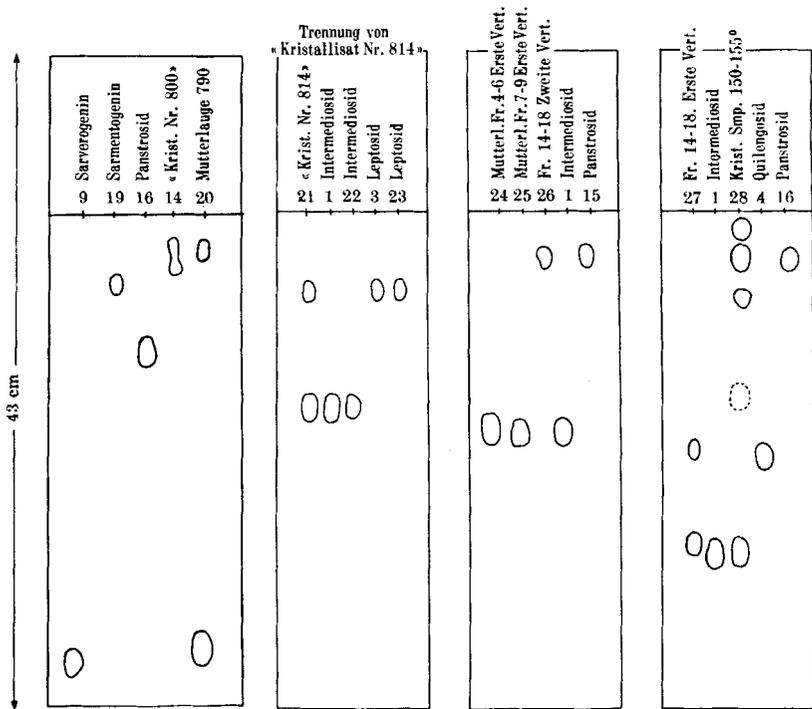


Fig. 7.

Whatman Nr. 1
Chloroform 18 Std. 17°

Fig. 8.

Whatman Nr. 1
Be-Chf (5:7) 4 Std. 21°

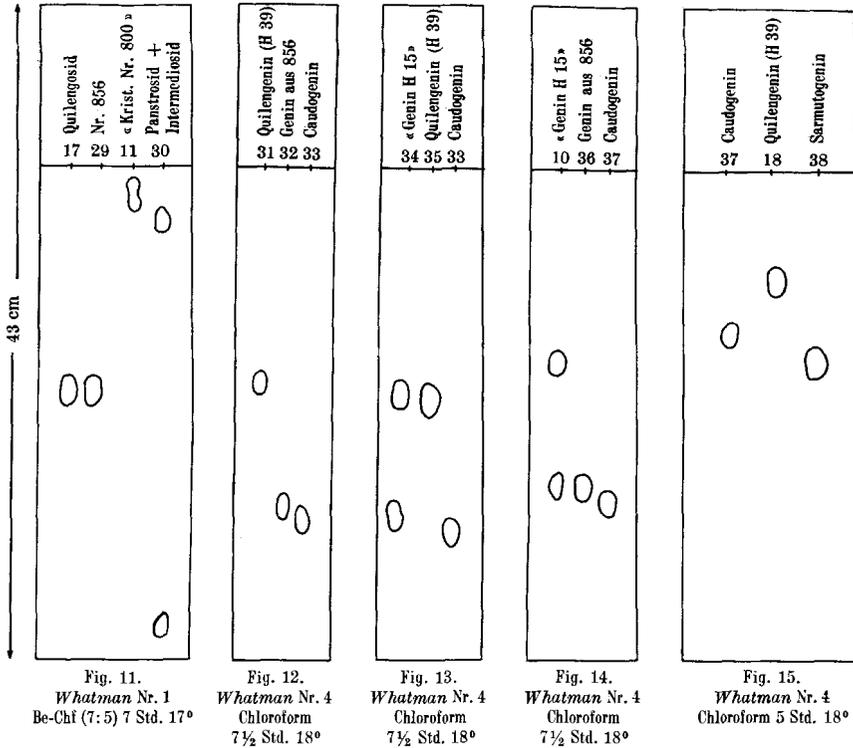
Fig. 9.

Whatman Nr. 1
Be-Chf (7:5) 4 Std. 17°

Fig. 10.

Whatman Nr. 1
Be-Chf (7:5) 7 Std. 17°

17. 30 γ Quilengosid (Nr. 795) aus Probe g).
18. 30 γ Quilengenin (H. 39) aus Quilengosid.
19. 30 γ Sarmetogenin authentisch.
20. 100 γ Mutterl. von Kristalliat Nr. 790 aus Chf-Extr., *S. amboënsis* Probe d).
21. 30 γ „Kristalliat Nr. 814“ vom Smp. 200—203°.
22. 30 γ Intermediosid aus „Kristalliat Nr. 814“.
23. 30 γ Leptosid aus „Kristalliat Nr. 814“.
24. 30 γ Mutterl. der Fr. 4—6. Erste Verteilungschromatogr., Tab. 7, Probe g).
25. 50 γ Mutterl. der Fr. 7—9. Erste Verteilungschromatogr., Tab. 7, Probe g).
26. 50 γ Mutterl. der Fr. 14—18. Zweite Verteilungschromatogr., Probe g).
27. 30 γ Amorphe Fr. 14—18. Erste Verteilungschromatogr., Tab. 7, Probe g).
28. 50 γ Kristallgemisch Smp. 150—155° aus Mutterl. Fr. 13—24 von Chf-Extr. *S. amboënsis*, Probe d).
29. 30 γ Glykosid Nr. 856 aus Probe e).
30. 30 γ Intermediosid und 30 γ Panstrosid.
31. 45 γ Quilengenin (H 39) aus Quilengosid.
32. ca. 60 γ Genin aus Glykosid Nr. 856.
33. 60 γ Caudogenin.
34. 60 γ „Genin H 15“.
35. 60 γ Quilengenin (H 39) aus Quilengosid.
36. ca. 30 γ Genin aus Glykosid Nr. 856.
37. 30 γ Caudogenin.
38. 30 γ Sarmutogenin.



Untersuchung von Probe a) (Triebner).

Trennung des Ätherextrakts. 6,41 g Ätherextrakt wurden an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich aus den Fraktionen 5—11 0,626 g rohes (und daraus 0,525 g reines) Intermediosid erhalten liessen. Die Mutterlaugen sowie die Fraktionen 12—15 gaben 0,205 g „Kristalliat Nr. 790“. Letzteres wurde nicht getrennt. Alle amorphen Anteile der Chromatographiefraktionen Nr. 4—22 wogen zusammen 2,579 g. Davon wurden 1,226 g einer Verteilungschromatographie unterworfen, worauf sich die folgenden reinen Stoffe isolieren liessen: 114 mg Intermediosid, 21 mg Substanz Nr. Heg. 13 und 15 mg „Genin H 15“.

Trennung des Chloroformextrakts. Die 36,407 g dieses Materials wurden zunächst aus Methanol kristallisiert und gaben 9,525 g Kristalle (Gemisch) sowie 26,882 g teilw. krist. Mutterlaugen. Von jedem dieser Teile wurde eine Probe direkt der Verteilungschromatographie unterworfen. Dieses Material ist also nie mit Al_2O_3 in Berührung gekommen. 9,26 g des Kristallgemisches lieferten dabei 4,698 g reines Intermediosid (sowie 1,3 g Kristallgemisch, das vorwiegend ebenfalls aus Intermediosid bestand), 42 mg reines Leptosid und 1,872 g reines Panstrosid.

6,0 g der Mutterlaugen gaben in reiner Form: 2,341 g Intermediosid, 70 mg Inertosid, 391 mg Leptosid, 154 mg Ambosid, 800 mg Panstrosid und 185 mg Ambostrosid.

Auf die ganze Menge von je 500 g Samen berechnet, wurden aus den zwei Samenproben die in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten an reinen Kristallen erhalten.

Tabelle 3.
Ausbeuten an Kristallen aus *S. amboënsis*.

Stoff	Probe a ¹⁾	Probe d
Sarverosid	—	0,055 g = 0,011%
Intermediosid	16,99 g = 3,4 %	10,16 g = 2,03 %
Inertosid	0,314 g = 0,063%	0,558 g = 0,11 %
Leptosid	1,793 g = 0,359%	0,626 g = 0,127%
Ambosid	0,692 g = 0,138%	0,188 g = 0,037%
Panstrosid	5,515 g = 1,10 %	3,012 g = 0,602%
Quilengosid (Nr. 795) . .	—	0,012 g = 0,002%
Ambostrosid (H. 20) . .	0,830 g = 0,166%	0,270 g = 0,053%
Substanz Nr. Heg. 13 . .	0,044 g = 0,009%	—
„Genin H 15“	0,031 g = 0,006%	0,190 g = 0,038%
Sarverogenin	—	0,121 g = 0,024%
Sarmutogenon (?)	—	0,100 g = 0,020%
Sarmentogenin	—	0,132 g = 0,026%

Diskussion der Resultate. Bei den Ausbeutezahlen in Tab. 3 ist folgendes zu berücksichtigen. Die zwei Hauptglykoside Intermediosid und Panstrosid dürften in beiden Proben mengenmässig weitgehend erfasst sein²⁾. Bei den schwer isolierbaren Glykosiden Inertosid, Leptosid, Ambosid, Quilengosid, Ambostrosid und Substanz Nr. Heg. 13 ist jedoch sicherlich nur ein Teil der in den Samen wirklich vorhandenen Mengen in Kristallen erhalten worden, der wahre Gehalt könnte 2–3mal höher sein. Bei Samenprobe d) wurden auch nur die „Kristallisate 790 und 814“ sowie die Mutterlaugen von „Kristallinat Nr. 790“ einer Verteilungschromatographie unterworfen. Weitere relativ grosse, bei der Chromatographie an Al_2O_3 erhaltene amorphe Anteile wurden nicht in dieser Weise getrennt. Etwas bessere Anhaltspunkte in bezug auf den wahren Gehalt der Samen an solchen schwer isolierbaren Glykosiden dürften daher die Resultate bei Probe a) geben, da bei dieser die Hauptmenge der aus dem Ätherextrakt anfallenden amorphen Anteile sowie ein aliquoter Teil des Chloroformextraktes direkt der Verteilungschromatographie unterworfen wurde, die eine bessere Trennung gewährleistet. Das Resultat der Verteilungs-

¹⁾ 0,205 g „Kristallinat Nr. 790“ aus dieser Probe wurden nicht getrennt und sind in den Ausbeuten nicht berücksichtigt.

²⁾ Vermutlich mindestens zu ca. 80% der wirklich vorhandenen Menge, wenigstens in Probe a).

chromatographie dieses Chloroformextrakts ist auch deswegen wichtig, weil das Material in diesem Fall nie mit Al_2O_3 in Berührung gekommen ist. Es beweist somit, dass Inertosid, Leptosid und Ambosid tatsächlich als solche in den Extrakten enthalten waren, dass es sich somit nicht um Kunstprodukte handelt, die an der Al_2O_3 -Säule aus Intermediosid oder anderen Glykosiden entstanden sind.

Sehr wenig aufschlussreich sind die Ausbeutezahlen bei den vier Geninen aus Probe d). Wir vermuten, dass diese Stoffe durch vorübergehend zu stark saure Reaktion während der Extraktion gebildet worden sind. Sarverogenin dürfte aus Intermediosid stammen und „Genin H 15“ vielleicht aus Quilengosid und Glykosid Nr. 856 oder anderen noch nicht gefassten Glykosiden. Bemerkenswert ist dagegen die Isolierung von Sarmutogenon und Sarmutogenin. Wir vermuten, dass merkliche Mengen entsprechender Glykoside mit D-Diginose (oder einem anderen 2-Desoxyzucker) in den Samen enthalten sind, deren Isolierung bisher nicht gelang.

Die neu isolierten oder neu untersuchten Stoffe.

Die wichtigsten physikalischen Daten, Farbreaktionen und vermutlichen Bruttoformeln sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Ambosid ist ein neuer Stoff, über dessen Konstitution demnächst berichtet wird. Es wurde bisher nur aus den Samen von authentischem *S. amboënsis* erhalten, doch ist es möglich, dass es in kleinen Mengen auch in anderen Arten und Formen der *S.-intermedius*-Gruppe enthalten ist. Es zeigt den gleichen Smp. wie Intermediosid und Leptosid und gibt bei der Mischprobe mit diesen zwei Glykosiden keine Depression. Die Differenzierung von Intermediosid ist im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 1 und 5 in Fig. 4) leicht möglich, hingegen zeigten Leptosid und Ambosid in den verwendeten Systemen nahezu gleiche Laufstrecken. Eine sichere Unterscheidung war bisher nur durch präparative Isolierung möglich. Nach dem UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve A in Fig. 16) enthält es eine Carbonylgruppe. Über die Toxizität vgl. Tab. 5. Das Acetat und das Benzoat kristallisierten bisher nicht.

Ambostrosid (H 20) ist wahrscheinlich ebenfalls ein neuer Stoff, dessen Bruttoformel noch unsicher ist. Die Analysen passten am besten auf die Formeln $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_{11}$ oder $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{O}_{13}$ mit zwei Methoxylgruppen. Nach dem UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve K in Fig. 17) enthält es wahrscheinlich eine CO-Gruppe. Die in der Kurve bei ca. $260\text{ m}\mu$ sichtbare Ausbuchtung könnte von einer Verunreinigung mit α , β -ungesättigter Ketogruppe herrühren, obgleich das Glykosid im Papierchromatogramm immer nur einen Fleck gab. Die Höhe des Maximums bei $218\text{ m}\mu$ wäre mit einem Mono- oder Diglykosid ungefähr verträglich. Ambostrosid zeigte beim Erwärmen mit alkalischer „Blautetrazolium“-Lösung¹⁾ starkes Reduktionsvermögen. Auf Papier wurde schon mit 0,005 mg ein deutlicher blauer Fleck erhalten.

¹⁾ W. J. Mader & R. R. Buck, Anal. Chem. **24**, 666 (1952).

Tabelle 4.
 Physikalische Daten, Farbreaktionen und vermutliche Bruttoformeln der neuen oder neu isolierten Stoffe.

	Ambosid	Ambostrosid (H 20)	Glykosid Nr. 856	Quilengosid Nr. 795	Subst. Nr. Heg. 13	„Krist. Nr. 800“	„Genin H 15“	
Smp.	200—201° 195—197°	215—220°	139—142°	151—152° oder 151—170°	134/224°	268—270° 234—235° 245—270°	238—242° 264—267°	
$[\alpha]_D$	+25,0° (Me)	+52,9° (Me)	-10,0° (Me)	-39,1° (Me)	+20,4° (Me)	-34,8° bis -24,4° (Me)	+13,6° (Me)	
Vermutliche Formel	$C_{30}H_{44}O_9$	$C_{31}H_{46}O_{11}$ (?) $C_{37}H_{56}O_{13}$ (?)	$C_{30}H_{44}O_{9-10}$	$C_{30}H_{44}O_9$?	Gemisch	$C_{23}H_{32-34}O_6$	
CO-Bande im UV. {	288 1,87	296,5 2,13	289 1,83	?	?	?	ca. 280 1,71	
Keller-Kiliani-Reaktion . .	+	-	+	+	-	-	-	
Zuckerprüfung		+			+	+	-	
Farbreaktion auf 11,12-Ketol-Gruppe ¹⁾	+	\pm^2	+	oder \pm	-	-	-	
Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 {	0' 1' 3' 5' 10' 15'	gelb gelb gelb gelb gelb gelbbraun	gelb gelb gelb orange	braunschwarz gelbbraun gelbbraun braun-grünlich sepia sepia	braunschw. gelbbraun gelbbraun gelbbraun gelbbraun braun	farblos rosa rosa rosa + grün rosa + grün grün	rotbraun rot rot grautila hellbraun hellbraun	farblos rosa rot weinrot purpur purpur

Farbreaktion mit 84-proz. H ₂ SO ₄	30' .	braun + violett	grau	sepia	rotbraun	grün	hellgrau	violett
	60' .	violett	grau	sepia	rotbraun	grün	hellgrau	violett
2 Std. .	75' .	violett	graublau (90')	sepia	rotbraun	graugrün	hellgrau	indigo
	10 Std. .	blaugrau	blaugelb	olivgrün	grau (90')	graugrün	hellgrau	grün
Farbreaktion mit NaOH in Alkohol vergl. frühere Mitt. d) Tab. I	0'	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
	1'	gelb	gelb	farblos	farblos	blässrosa	farblos	farblos
	3'	gelb	hell gelbbraun	blässgelb	farblos	blässrosa	farblos	farblos
	5'	gelb	hell gelbbraun	blässgelb	farblos	blässrosa	farblos	farblos
	10'	gelb	hell gelbbraun	gelb	rosa	rosa	farblos	farblos
	30'	gelb	hell gelbbraun	gelb	rot	rot	farblos	farblos
60'	goldgelb	braun-orange	honniggelb	honniggelb	blässrosa	weinrot	blässrosa	
2–18 Std.	goldgelb	weinrot	honniggelb	honniggelb	blässrosa	weinrot	blässrosa	
Reduktions- vermögen gegen alkalische „Blau- tetrazolium“- Lösung	bei 20°	gelb	farblos	bläulich-rosa	gelb	farblos	farblos	gelb-orange
		gelb	blau	verblässst ³⁾	gelb	gelb	gelb	gelb
Acetylderivat Smp.		amorph	234–235° + 30,3° (Me)	?	152–154° + 8,1° (Me)	?	212–213° – 4,6° (Me)	245–246° – 26,0° (ChF-Me 1:1)
[α] _D		–	C ₃₆ H ₅₀ O ₁₅	–	C ₃₄ H ₄₈ O ₁₁	–	–	C ₂₉ H ₃₈ O ₉
vermutliche Formel		–						

¹⁾ Vgl. spätere Mitteilung (über Chrysooid) *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*. Zur Oxydation diente hier die Cu^{II}-acetat-Methode.

²⁾ Die Reaktion ist bei Ambostramid rotbraun, während sie bei Amboisid und Glykosid Nr. 856 wie bei anderen 11,12-Ketolen blaigrün ausfällt.

³⁾ Hellblau wie der Papierhintergrund.

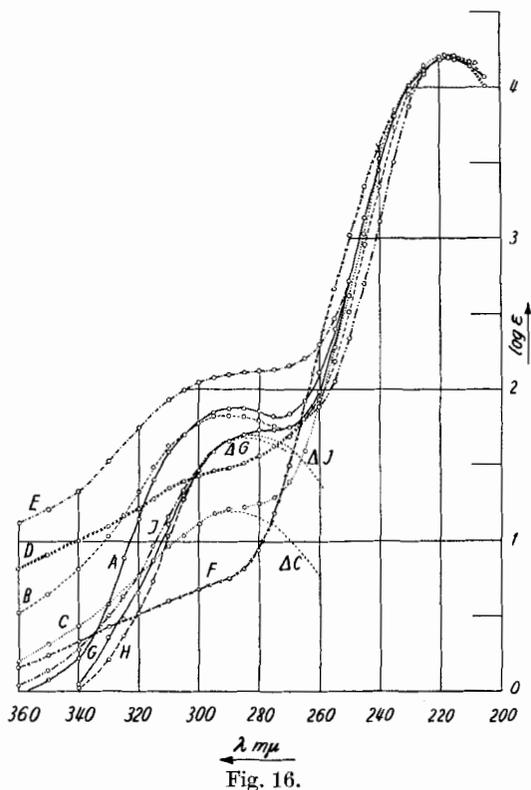


Fig. 16.
UV-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve A²⁾ = Ambosid. Ber. auf $C_{30}H_{44}O_9$, $H_2O = 566,67$ (ungetrocknet),
Maxima bei $217\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$ und $288\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,87$.
- Kurve B³⁾ = Glykosid Nr. 856. Ber. auf $C_{30}H_{44}O_9 = 548,65$.
- Kurve C³⁾ = Quilengosid (Nr. 795) aus Probe g). Ber. auf $C_{30}H_{44}O_9 = 548,56$.
 ΔC = Differenzkurve $\log(\epsilon_C - \epsilon_{\text{Acetyldigitoxigenin}})$,
Maximum bei ca. $285\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,20$.
- Kurve D³⁾ = Acetylquilengosid. Ber. auf $C_{34}H_{48}O_{11} = 632,72$,
Maximum bei $216\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,22$.
- Kurve E³⁾ = Quilengenon, Smp. $237\text{--}239^\circ$. Ber. auf $C_{23}H_{30}O_6 = 402,45$.
- Kurve F³⁾ = Quilengenin (H 39) aus Quilengosid, Smp. $248\text{--}250^\circ$.
Ber. auf $C_{23}H_{32}O_6 = 404,49$, Maximum bei $219\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,21$.
- Kurve G³⁾ = „Genin H 15“, Smp. $244\text{--}252^\circ$. Ber. auf $C_{23}H_{32}O_6 = 404,49$,
Maximum bei $216\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,23$ sowie Inflexion.
 ΔG = Differenzkurve $\log(\epsilon_G - \epsilon_{\text{Acetyldigitoxigenin}})$,
Maximum bei ca. $280\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,71$.
- Kurve H³⁾ = Acetylquilengenin (aus H 39), Smp. $245\text{--}246^\circ$. Ber. auf $C_{27}H_{36}O_8 = 488,56$,
Maximum bei $216\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,23$.
- Kurve J³⁾ = Acetat von Genin H 15, Smp. $245\text{--}246^\circ$. Ber. auf $C_{27}H_{36}O_8 = 488,56$,
Maximum bei $215\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,25$ sowie Inflexion.
 ΔJ = Differenzkurve $\log(\epsilon_J - \epsilon_{\text{Acetyldigitoxigenin}})$,
Maximum bei ca. $280\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,70$.

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller, Basel.

²⁾ Mit „Beckman Quartz Spectrophotometer Modell DU“.

³⁾ Mit „ Unicam Spectrophotometer SP 500“.

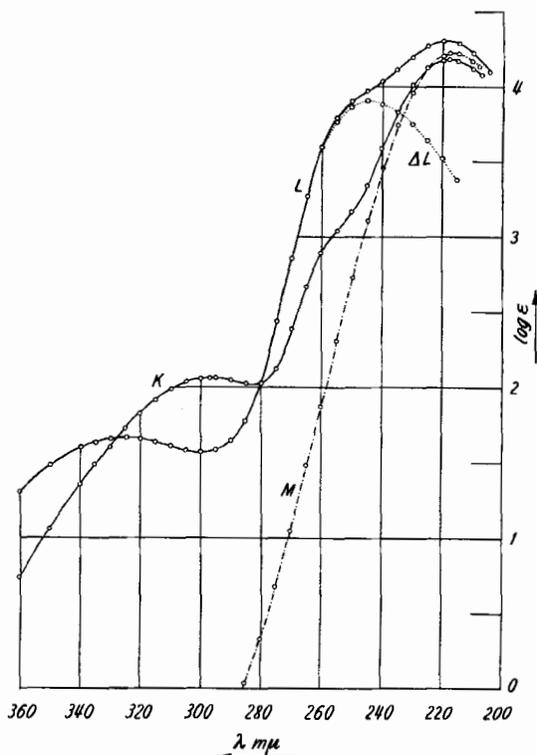


Fig. 17.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve K²⁾ = Ambostrosid. Ber. auf $C_{31}H_{46}O_{11}$ = 594,68,
 Maxima bei 218 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,17$, und 296,5 $m\mu$,
 $\log \epsilon = 2,06$, bzw. 4,24 und 2,13 ber. auf $C_{37}H_{56}O_{13}$ = 708,83.
- Kurve L³⁾ = Acetylambstrosid, Smp. 234–235°. Ber. auf $C_{36}H_{50}O_{15}$ = 722,76,
 Maxima bei 219 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,30$, und bei 324 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,66$.
- Kurve M³⁾ = Acetyldigitoxigenin. Ber. auf $C_{25}H_{36}O_5$ = 416,54,
 Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,22$.
- L = Differenzkurve $\log (\epsilon_L - \epsilon_M)$.

Es unterscheidet sich in dieser Eigenschaft von allen anderen hier genannten Glykosiden. Bei halbstündigem Kochen mit 0,05-n. H_2SO_4 in 50-proz. Methanol blieb das Glykosid unverändert. Es lieferte ein gut krist. Acetylderivat, das gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° beständig war und dessen Analysen auffallenderweise auf die Formel $C_{36}H_{48-50}O_{15}$ mit einer Methoxygruppe passten. – Es zeigte gegen alkalische „Blau-tetrazolium“-Lösung kein Reduktionsvermögen. Sein UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve L in Fig. 17) zeigte zwei Maxima, von

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller, Basel.

²⁾ Mit „Beckman Quartz Spectrophotometer Modell DU“.

³⁾ Mit „Unicam Spectrophotometer SP 500“.

denen das kurzwelligere einen deutlichen Buckel aufwies und daher durch Überlagerung von mindestens zwei Banden entstanden sein dürfte. Nimmt man an, dass Acetylbambosin noch den unveränderten Butenolidring enthält, so erhält man die ungefähre Absorption des zweiten Chromophoren-Systems, wenn man von der Extinktion des Acetylbambosins diejenige des Acetyldigitoxigenins (Kurve M) abzieht. Es ergibt sich dann Kurve ΔJ , die einem Dien oder einem α, β -ungesättigten Keton entspricht. Da Acetylbambosin mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung liefert, kommt nur eine α, β -ungesättigte Ketongruppierung in Frage.

Subst. Nr. 856 ist ein Glykosid, das bisher nur in kleiner Menge aus der Samenprobe a) isoliert werden konnte. Die Analyse passte am besten auf $C_{30}H_{46}O_{10}$, doch wäre eine solche Formel mit den Eigenschaften schwer vereinbar, so dass $C_{30}H_{44}O_{10}$ oder $C_{30}H_{44}O_9$ mit einem Mol schwer abspaltbarem Kristallwasser wahrscheinlicher sind. Der Stoff zeigt äusserst ähnliche Eigenschaften wie Quilengosid (Nr. 795). Eine Unterscheidung war bisher nur nach präparativer Isolierung möglich, besonders auf Grund der verschiedenen spez. Drehung sowie der Farbreaktionen auf 11,12-Ketolgruppe und mit NaOH. Letztere sowie das UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve B in Fig. 16) machen eine 11,12-Ketolgruppierung sehr wahrscheinlich. — Eine kleine Menge (2 mg) wurde durch milde Hydrolyse gespalten. Es entstand ein Zucker, der im Papierchromatogramm einen genau gleichen R_F -Wert wie D-Diginose zeigte. Das Aglykon war nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 32 und 36 in Fig. 12 und 14) von Quilengenin verschieden und zeigte eine sehr ähnliche Laufstrecke wie Caudogenin. Es stellt aber wahrscheinlich einen neuen Stoff dar.

Quilengosid (Nr. 795). Für dieses zuerst aus Samenprobe e) isolierte^{a)} Glykosid wurde früher^{a)} die Formel $C_{30}H_{46}O_9$ abgeleitet. Damals wurde im UV.-Absorptionsspektrum keine Ketobande aufgefunden. Das neue Präparat aus Probe g) (vgl. Kurve C in Fig. 16) gab jetzt eine Inflexion. In der Differenzkurve (ΔC in Fig. 16), bei der die Extinktion von Acetyldigitoxigenin (Kurve M in Fig. 17) abgezogen wurde, ergibt sich ein Maximum bei ca. 285 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,20$. Die Bande ist also recht schwach und wird wahrscheinlich von einer schwer abtrennbaren Verunreinigung (Glykosid Nr. 856) hervorgerufen¹⁾. Quilengosid lieferte ein gut krist. Acetat, dessen Analysen ungefähr auf die Formel $C_{30}H_{44-46}O_9$ passten. Es war gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° beständig, enthielt somit wahrscheinlich keine freie sekundäre HO-Gruppe. Im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve D in Fig. 16) war wieder eine Inflexion bei ca. 300 $m\mu$ sichtbar.

¹⁾ 3-Ketosteroide geben allerdings in dem hier untersuchten Spektralbereich auch nur eine recht schwache Absorption. So gibt Acetyldigitoxigenin in Alkohol eine deutliche Bande mit einem Maximum bei 287 $m\mu$ und $\log \epsilon = 1,80$.

Quilengenin (H 39). Milde saure Hydrolyse von Quilengosid lieferte krist. D-Diginose und ein krist. Genin (H 39), das wir Quilengenin nennen. Die Analysen passten ungefähr auf die Formel $C_{23}H_{32-34}O_6$, doch wurden auch hier an zwei verschiedenen Stellen stark voneinander abweichende Werte gefunden. Es zeigte im UV. (vgl. Kurve F in Fig. 16) keine CO-Absorption und lieferte ein gut krist. Acetylderivat, dessen Analysen ungefähr auf die Formel $C_{27}H_{36-38}O_8$ oder $C_{29}H_{38-40}O_9$ passten und dessen UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve H in Fig. 16) wie das von Acetylquilengosid wieder eine sehr deutliche CO-Bande zeigte. Wenn es sich nicht um eine Verunreinigung handelt, besteht also die Möglichkeit, dass bei der Acetylierung eine Umlagerung eingetreten ist. Acetylquilengenin war gegen CrO_3 in Eisessig einige Stunden beständig.

Dehydrierung von Quilengenin mit CrO_3 gab in mässiger Ausbeute einen krist. farblosen Neutralstoff, den wir Quilengenon nennen. Die Analysen passten ungefähr auf die Formel $C_{23}H_{28-30}O_6$. Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve E in Fig. 16) zeigte ausser der normalen Absorption des Butenolidringes eine starke Inflexion bei ca. $295 m\mu$.

„Genin H 15“. Dieses Kristallisat erwies sich nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 10 und 34 in Fig. 13 und 14) als Gemisch von Quilengenin (H 39) und einem nahe verwandten Stoff, der vielleicht mit dem Genin von Glykosid Nr. 856 (Nr. 32 und Nr. 36 in Fig. 12 und 14) identisch ist. „Genin H 15“ war nach Smp., Drehung, Mischprobe und Farbreaktion von Quilengenin nicht zu unterscheiden. Im UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve G in Fig. 16) zeigte es aber eine recht starke Inflexion, die von dem beigemengten Ketoderivat (Genin von 856) herrühren dürfte. – Acetylierung lieferte ein krist. Acetylderivat, das nach Smp., Mischprobe, Drehung und Farbreaktion von Acetylquilengenin nicht zu unterscheiden war und auch im UV. eine genau gleiche Inflexion (Kurve J in Fig. 16) zeigte wie dieses. Aus dieser Inflexion lässt sich ein Maximum der Ketobande bei ca. $280 m\mu$, $\log \epsilon = \text{ca. } 1,70$ berechnen (vgl. Kurve ΔJ in Fig. 16). Wir glauben daher, dass „Genin H 15“ als Hauptbestandteil Quilengenin enthalten hat.

Substanz Nr. Heg. 13 ist in Spuren zuerst aus S. intermedius^{a)} isoliert worden. Die geringe Menge erlaubte es auch jetzt nicht, eine Analyse zu machen oder ein Spektrum aufzunehmen. Der Stoff gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung, doch war die Zuckerprüfung positiv.

„Kristallisat Nr. 800“. Dieses erwies sich wie erwähnt als schwer trennbares Gemisch von drei Stoffen, über die später berichtet wird.

Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, drei der neuen Glykoside biologisch zu prüfen¹⁾; über die Resultate orientiert Tab. 5.

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

Tabelle 5.
Biologische Prüfungen.

	Frosch	Katze	
		Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg
Ambosid	nicht geprüft	10	0,8268 ± 0,1069
Ambostrosid	unwirksam ¹⁾	2	unwirksam ²⁾
Quilengosid	nicht geprüft	2	2,874 und 7,127

Ambosid ist demnach etwa doppelt so stark wirksam als Intermedioid und Leptosid. Ambostrosid war am Frosch und an der Katze praktisch unwirksam. Quilengosid zeigte deutliche, aber schwache Wirksamkeit.

Für die Charakterisierung von Panstrosid hat sich die Formylierung bewährt. Es wurde ein gut krist. Derivat erhalten, dessen Analyse auf ein Triformyl-derivat passt. Dieses Derivat hat den Vorteil, dass es sich sehr leicht wieder zum freien Panstrosid verseifen lässt, was bei der Acetylverbindung nicht so glatt möglich ist. Hingegen lässt sich das Formylderivat an Al_2O_3 nicht chromatographieren, da es äusserst fest daran haftet. Ähnlich verhielten sich andere Formylderivate. Die Chromatographie gelingt aber an Mg-Silikat ohne Schwierigkeit. Auch Sarverogenin gab ein gut krist. Formylderivat.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa ± 2°, darüber etwa ± 3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,02 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse, wo nicht anderes bemerkt 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 wenn erwähnt), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen. — Extraktion der Samen^{a)}, Adsorptionschromatographie^{b)} an alkalifreiem Al_2O_3 ^{c)}, das aber nur bei 180° reaktiviert wurde. Verteilungschromatographie^{d)}, Papierchromatographie^{e)d)f)}, *Legal*-Reaktion^{g)}, *Keller-Kiliani*-Reaktion^{h)}, Tüpfelprobe mit *Raymond*- oder besser *Kedde*-Reagens auf Papier^{e)d)l)}, Farbreaktion mit methanolischer NaOH^{d)} und Zuckerprüfung^{k)} in früher beschriebener Ausführungsform.

¹⁾ Bis 51,72 mg/kg.

²⁾ Mit 6,391 und 7,796 mg pro kg.

^{a)} *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1952).

^{b)} *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Trans. Faraday Soc. **7**, 305 (1949).

^{c)} *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292 (1944).

^{d)} *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **36**, 357 (1953).

^{e)} *O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **34**, 108 (1951).

^{f)} *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **37**, 680 (1954).

^{g)} *C. W. Shoppee & T. Reichstein*, Helv. **27**, 434 (1944); frühere Lit. daselbst.

^{h)} *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883 (1948).

ⁱ⁾ *I. E. Bush & D. A. H. Taylor*, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

^{k)} *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1750 (1951).

Untersuchung von Probe g) (*Wallenstein*).
(Extrahiert von H. H. im Sept. 1953).

Die Samen zeigten die folgenden ungefähren Maße. Gewicht 43–46 mg (Durchschnitt), Länge 11 ± 1 mm, Breite 4 ± 1 mm, Dicke 1,5–2,5 mm.

784 g Samen wurden wie üblich^{a)} mit Fermentierung extrahiert und gaben: 243 g (30,9%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen), 50 g (6,38%) Chloroformextrakt¹⁾ und 15 g (1,96%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Letzterer wurde noch nicht untersucht. Die verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter und wurde verworfen.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Im Papierchromatogramm mit Formamid als stationärer, und Benzol-Chloroform (7:5) als beweglicher Phase wurden vier starke und ein schwacher Fleck erhalten. Der am schnellsten laufende entsprach Sarverosid, der nächste Intermediosid, der schwache Sarverogenin, der folgende Quilengosid (Nr. 795) und der am langsamsten wandernde erwies sich als Gemisch. Mit Chloroform als beweglicher Phase und *Whatman*-Nr.-4-Papier konnte der zuletzt erwähnte Fleck in vier Flecken aufgelöst werden. Der erste davon entsprach Panstrosid, die zwei mittleren dem „Kristallinat Nr. 800“²⁾ und der langsamst wandernde dem Ambostrosid (H 20).

Die 50 g Chloroformextrakt gaben aus Methanol-Äther Kristalle. Nach zweimaligem Umkristallisieren 5,42 g Panstrosid in Nadeln, Smp. 218–222°, das sich nach Papierchromatogramm als rein erwies.

Erste Chromatographie an Al₂O₃. Die verbleibenden Mutterlaugen (43 g) wurden in 2 Portionen (a und b) an je 500 g Al₂O₃ chromatographiert (vgl. Tab. 6). Für jede Fraktion dienten 2 Liter Lösungsmittel.

Tabelle 6.

Fraktions-Nr. von Portion		Eluiermittel	Eindampfrückstand in g von Portion			Ausbeute an reinen Kristallen in g
a	b		a	b	total	
1–3	1–4	Benzol-Chf. ³⁾ (2:3)	3,199	3,990	7,189	3,324 Intermediosid
4–6	5	Benzol-Chf. (2:3)	0,764	0,744	1,508	0,32 Gemisch
7	6	Chloroform	2,150	0,965	3,115	0,486 Quilengosid
8	7	Chloroform	1,313	0,728	2,04	0,032 Panstrosid unrein
9–10	8	Chf-Me ³⁾ (99,5:0,5)–(99:1)	4,176	4,948	9,124	1,42 Panstrosid
11	9–12	Chf-Me (99:1)	2,619	2,799	5,418	0,511 „Krist. Nr. 800“
12–13	13–14	Chf-Me (97:3)–(95:5)	1,559	0,861	2,42	0,142 Ambostrosid
14–16	15–17	Chf-Me (90:10)–(85:15)	ca. 0,321	ca. 1,321	1,642	amorph
17–19	18–20	Chf-Me (85:15)–(65:35)	ca. 10,032	ca. 0,011	0,043	amorph
20–22	21–23	Gemisch ⁴⁾ mit 1–5% Eisessig	nichteinzeln gewogen		2,967 ⁵⁾	0,102 Nr. 752

Die Fraktionen 1–3 (a) + 1–4 (b) gaben aus Methanol-Äther 3,324 g Intermediosid, Smp. 199–202°, nach Papierchromatogramm rein.

Die Fraktionen 4–6 (a) + 5 (b) gaben aus Methanol-Äther und Aceton-Äther 0,32 g Kristallgemisch, das zusammen mit der Mutterlauge zur Verteilungschromatographie verwendet wurde. Nach Papierchromatographie enthielt es hauptsächlich Intermediosid, daneben etwas Sarverogenin und eine langsamer wandernde Komponente.

¹⁾ Es wurde kein Ätherextrakt gemacht.

²⁾ „Kristallinat Nr. 800“ liefert unter den genannten Bedingungen zwei Flecken.

³⁾ Chf = Chloroform, Me = Methanol.

⁴⁾ Gemisch = Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1).

⁵⁾ Gewicht nach Aufnehmen in Chloroform-Alkohol (2:1), Waschen mit Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen.

Die Fraktionen 7(a) und 6(b) gaben aus Methanol-Wasser, dann aus feuchtem Aceton 0,486 g reines Quilengosid (Nr. 795), Smp. 150–172°, nach Papierchromatographie einheitlich.

Die Fraktionen 8(a)+7(b) gaben aus Aceton 0,032 g unreines Panstrosid.

Die Fraktionen 9–10(a)+8(b) gaben aus Methanol-Äther 1,42 g Panstrosid, Smp. 232–234°, nach Papierchromatographie einheitlich.

Die Fraktionen 11(a)+9–12(b) gaben aus Methanol-Aceton 0,311 g „Kristallinat Nr. 800“, Smp. 236–240°, sowie 0,114 g „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 260–262° und 86 mg desselben Gemisches vom Smp. 250–270°. Total 0,511 g. Alle drei Präparate gaben im Papierchromatogramm dieselben zwei Flecken.

Die Fraktionen 12–13(a)+13–14(b) gaben aus Methanol 142 mg Ambostrosid (H 20), Smp. 216–218°, nach Papierchromatogramm einheitlich.

Die Fraktionen 14–16(a)+15–17(b) blieben amorph, ebenso die Fraktionen 17–19(a)+18–20(b).

Die Fraktionen 20–22(a)+21–23(b) gaben aus Methanol-Äther 102 mg Subst. Nr. 752 in Nadeln, Smp. 310–320° (Zers.). *Legal-* und *Raymond-*Reaktion: negativ.

Zweite Chromatographie an Al₂O₃. Die 7 g Mutterlaugen der Fraktionen 9–13(a) von obiger Chromatographie (Portion a) wurden an 250 g Al₂O₃ nochmals chromatographiert. Für jede Fraktion dienten 500 cm³ Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–6 (5,21 g, eluiert mit Chloroform) gaben aus Methanol-Äther 2,1 g Panstrosid, Smp. 219–223°, das nach Papierchromatogramm noch eine Spur Intermediosid enthielt.

Die Fraktionen 7–15 (1,3 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 0,25–5% Methanolgehalt) gaben nur amorphes Material.

Die Fraktionen 16–17 (0,171 g, eluiert mit Chloroform-Methanol (95:5)) gaben aus Methanol-Äther 28 mg Ambostrosid (H. 20), Smp. 219–222°.

Die weiteren Fraktionen (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1) sowie mit demselben Gemisch unter Zusatz von 1–10% Eisessig) gaben nur 0,117 g dunkles Harz.

Erste Verteilungschromatographie. Dazu wurden die folgenden Anteile der ersten Al₂O₃-Chromatographie, die dort von Panstrosid eluiert worden waren, vereinigt: Die Mutterlaugen der Fraktionen 1–3(a)+1–4(b) (3,865 g), die Fraktionen 4–6(a)+5(b) (1,508 g), die Mutterlaugen der Fraktionen 7(a)+6(b) (2,629 g) und die Fraktion 7(b) (0,728 g).

Das Ganze (8,73 g) wurde an 3 kg Kieselgur-Wasser in Säule Nr. 4 durch Verteilungschromatographie^{d)} in 41 Fraktionen aufgeteilt (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7.

Frakt.-Nr.	Bewegliche Phase		Eindampfrückstand	
	Art	Menge in Litern	Menge roh in g	Habitus, bei Kristallen Smp.
1–3	Benzol	4,1	0,528	130–132°
4–5	Benzol	2,4	2,484	198–200°
6	Benzol	1,1	0,210	194–200°
7–11	Benzol	6,6	1,221	130–134°/222–227°
12–19	Benzol	10,0	0,432	amorph
20–30	Benzol-Chloroform (2:1) bis (1:2)	13,6	1,396	247–260°
31–35	Chloroform und Chf-Butanol (99:1)	3,8	1,076	232–234°
36–41	Chf-Butanol von bis 20% Butanolgehalt	8,0	0,038	amorph

Die Fraktionen 1–3 gaben aus Methanol 279 mg reines Sarverosid, Smp. 130–132°, und 81 mg nahezu reines Sarverosid, Smp. 128–131°, total 360 mg.

Die Fraktionen 4–5 gaben aus Methanol-Äther 1,637 g Intermediosid, Smp. 198–200°. Die Mutterlaugen der Fraktionen 1–5 gaben noch 372 mg reines Sarverosid, Smp. 132–134°.

Fraktion 6 gab aus Methanol-Äther 210 mg Intermediosid, das noch eine Spur Sarverogenin enthält. Nach Papierchromatogramm (Nr. 24 in Fig. 9) enthielten die verbliebenen Mutterlaugen der Fraktionen 4–6 noch vorwiegend Intermediosid.

Die Fraktionen 7–11 gaben aus Methanol-Äther 360 mg Sarverogenin in farblosen Nadeln, meist Doppel-Smp. 130–134°/222–227°, manchmal auch nur Smp. 212–218°. Nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 25 in Fig. 9) enthielt die verbleibende Mutterlauge vorwiegend Intermediosid und Panstrosid.

Die Fraktionen 12–19 blieben amorph. Nach Papierchromatogramm (Nr. 27 in Fig. 10) enthielten die Fr. 14–18 noch etwas Intermediosid und Quilengosid.

Die Fraktionen 20–30 gaben aus Methanol-Äther 321 mg „Kristallinat Nr. 800“, Smp. 249–260°, sowie 118 mg etwas weniger reine Kristalle, total 439 mg.

Die Fraktionen 31–35 gaben aus feuchtem Methanol-Äther 248 mg reines Panstrosid, Smp. 232–234°, und weitere 18 mg vom Smp. 230–233°.

Die Fraktionen 36–41 kristallisierten nicht.

Zweite Verteilungschromatographie. Für diese wurden die Mutterlaugen der zweiten Al_2O_3 -Chromatographie (4,5 g) sowie die Mutterlaugen der Fraktionen 8(b)–14(b) (ca. 8,6 g) der ersten Al_2O_3 -Chromatographie (Portion b) vereinigt. Es handelt sich somit um Material, das mit Panstrosid oder etwas später eluiert worden war. Das Ganze (12,1 g) wurde in 37 Fraktionen getrennt. Die Fraktion 3 gab aus Methanol-Äther 5 mg Kristalle, Smp. 160–165° (nicht untersucht), die Fraktionen 7 und 9 gaben zusammen aus Methanol-Äther 15 mg Panstrosid, Smp. 230–232°. Nach Papierchromatogramm (Nr. 26 in Fig. 9) enthielt die Mutterlauge keine wesentlichen Mengen anderer Stoffe. Das übrige Material blieb amorph.

Insgesamt wurden aus Samenprobe g) somit die folgenden Ausbeuten an Kristallen erhalten: 0,732 g (entspr. 0,093%) Sarverosid, 5,173 g (0,66%) Intermediosid, 0,486 g (0,062%) Quilengosid (Nr. 795), 9,253 g (1,26%) Panstrosid, 0,950 g (0,121%) „Kristallinat Nr. 800“, 0,170 g (0,022%) Ambostrosid, 0,360 g (0,046%) Sarverogenin und 0,102 g (0,013%) Subst. Nr. 752.

Identifizierung der aus Samenprobe g) isolierten Stoffe.

Sarverosid. Aus Methanol Nadeln, Smp. 130–132°, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +11,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,004$ in Methanol). Misch-Smp., Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Laufstrecke im Papierchromatogramm genau gleich wie bei authentischem Material.

Intermediosid. Aus Methanol-Äther oder Aceton-Äther Nadeln, Smp. 198–200°. Misch-Smp., Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Laufstrecke im Papierchromatogramm gleich wie bei authentischem Material.

Sarverogenin. Aus Methanol-Äther Nadeln mit Doppel-Smp. 130–132°/222–227°. Nach Impfen mit hochschmelzender Form Smp. 223–226°, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +43,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,011$ in Methanol). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Misch-Smp., Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Laufstrecke im Papierchromatogramm gleich wie bei authentischem Vergleichsmaterial.

Quilengosid (Nr. 795). Aus Methanol-Wasser, Methanol-Äther oder aus Aceton viereckige Plättchen von charakteristischer Form \diamond oder ∇ , Smp. 150–172°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -39,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,4569$ in Methanol). Misch-Smp., Farbreaktionen und Laufstrecke im Papierchromatogramm gleich wie bei authentischem Material. Aus Methanol-Äther oder aus Aceton gelegentlich Kristalle wie oben oder analoge Plättchen, aber scharf bei 151–152° schmelzend.

Panstrosid. Aus feuchtem Methanol-Äther oder aus Aceton-Äther feine Nadeln, Smp. 230–232°. Nach Misch-Smp., Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material. Eine Probe (100 mg) wurde formyliert (siehe weiter unten). Aus Methanol-Äther 64 mg farblose Spiesse, Smp. 259–260°, Misch-Smp. mit authentischem Material ebenso.

„Kristallinat Nr. 800“. Aus Aceton durch Einengen feines Kristallpulver, Smp. 257–260° oder 234–235°. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Aceton konnte eine Spitzenfraktion vom Smp. 268–270° erhalten werden, $[\alpha]_D^{22} = -26,8^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,635$ in Methanol) und $[\alpha]_D^{28} = -28,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,9939$ in Dioxan). Alle Präparate gaben im Papierchromatogramm (Formamid: Benzol-Chloroform (7:5) vorteilhaft auf *Whatman*-Papier Nr. 4; oder Wasser: Butanol-Toluol (1:1)) immer zwei bis drei Flecken. Das Originalpräparat^{a)} verhielt sich gleich. Auch die Farbreaktionen waren gleich, die Mischprobe schmolz ohne Depression.

Ambostrosid (H 20). Aus Methanol-Äther farblose Blättchen, Smp. 216–218°. *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ; Zuckerprüfung: positiv; Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und Laufstrecke im Papierchromatogramm gleich wie bei authentischem Material.

Untersuchung von Probe d) (*Gaerdes*).

(Extrahiert von *J. v. E.* am 6. 3. 51.)

500 g Samen gaben nach früherer Vorschrift^{a)} behandelt: $99 + 3^1) = 102$ g (entsp. 20,4%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen), 6,53 g (1,306 %) gereinigten Ätherextrakt²⁾, 29,0 g (5,8%) Chloroformextrakt³⁾ und 2,25 g (0,45%) Chloroform-Alkohol (2:1)-Extrakt. Letzterer wurde noch nicht untersucht.

Die mit Chloroform-Alkohol (2:1)³⁾ ausgeschüttelte wässrige Phase war noch merklich bitter. Sie wurde bei pH = 6 im Vakuum zum dünnen Sirup eingedampft und dieser mit viel Alkohol versetzt, wobei eine Fällung entstand. Die abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig Methanol verflüssigt und nochmals mit Äthanol versetzt. Die entstandene Fällung wurde erneut entfernt. Die alkoholische Lösung gab beim Eindampfen im Vakuum 17,7 g braunen Schaum, der noch merklich bitter schmeckte. Bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens waren 1–2 mg nötig, um eine grünlichgelbe Farbe zu erzeugen. Das Material enthielt demnach höchstens sehr wenig digitaloide Glykoside. Es wurde noch nicht weiter untersucht.

Trennung des Ätherextrakts. Bereits beim Ausschütteln mit Äther hatten sich im Scheidetrichter Kristalle abgeschieden. Sie wurden abgenutscht, mit Äther und Wasser gewaschen und getrocknet. 1,76 g rohes Intermediosid, Smp. 200–204°, das aber noch Panstrosid enthielt⁴⁾. Umkristallisieren aus Aceton-Äther (ca. 1:1) gab 1,6 g Kristalle, die aber ebenfalls noch Panstrosid enthielten; auf eine völlige Reinigung wurde verzichtet.

Von den Mutterlaugen (4,77 g) wurde eine Spur für papierchromatographische Kontrolle verwendet und der Rest (4,76 g) an 140 g Al₂O₃ chromatographiert.

¹⁾ Die 3 g wurden beim Ausschütteln der 50-proz. wässrig-alkoholischen mit Pb(OH)₂ gereinigten Lösung mit Petroläther erhalten.

²⁾ Durch die oben erwähnte Ausschüttelung mit Petroläther gereinigt.

³⁾ Bei dieser Samenprobe d) musste hier zuerst mit Chloroform-Alkohol (3:2) ausgeschüttelt werden, weil sonst Emulsionsbildung eintrat. Dieser Gesamtextrakt wurde anschliessend aus 150 cm³ Wasser sechsmal mit je 300 cm³ Chloroform, dann sechsmal mit je 350 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt und gab die obengenannten Mengen. Die wässrige Phase nach der Ausschüttelung mit Chloroform-Alkohol (3:2) und diejenige, die nach Ausschütteln des (3:2)-Extrakts aus Wasser mit Chloroform-Alkohol (2:1) verblieb, wurden vereinigt.

⁴⁾ Vorzeitig auskristallisierte Präparate (die somit die Verteilung zwischen Wasser und Äther nicht durchgemacht hatten) waren immer panstrosidhaltig, während Intermediosid aus Ätherextrakt praktisch frei davon gewonnen wird.

Die Fraktionen 1–4 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 4–30% Chloroformgehalt) gaben 80 mg ätherlösliches Öl.

Die Fraktionen 5–8 (total ca. 2,05 g), eluiert mit Benzol-Chloroform (40:60) gaben aus Methanol-Äther 644 mg Intermediosid vom Smp. 197–200° sowie noch 364 mg vom Smp. 192–198°. Die Mutterlauge gab aus feuchtem Methanol-Äther zuerst langsam wenig „Kristallinat Nr. 790“ vom Smp. 132–138° (vereinigt mit dem Material aus Fr. 9–13), dann 24 mg reines Sarverosid vom Smp. 124 → 146° sowie 30 mg etwas weniger reine Kristalle und schliesslich 95 mg Kristalle, die ein Gemisch von Sarverosid und Nr. 790 darstellten. (Die verbleibende Mutterlauge, ca. 0,90 g, wurde mit den amorphen Mutterlauge von Fr. 9–13 vereinigt).

Die Fraktionen 9–13 (total ca. 0,95 g, davon Fr. 9 eluiert mit Benzol-Chloroform (40:60), die weiteren mit reinem Chloroform) gaben aus Methanol-Äther zuerst 40 mg Intermediosid, dann 230 mg „Kristallinat Nr. 790“ vom Smp. 132–142° und 135 mg vom Smp. 132–138° (letzteres nach Vereinigung mit Material aus Fr. 5–8).

Insgesamt gaben die Fraktionen 5–13 (total 3 g) somit 1,048 g Intermediosid, 54 mg rohes Sarverosid, 365 mg „Kristallinat Nr. 790“ sowie 95 mg Gemische (790 + Sarverosid). Es verblieben 1,44 g Mutterlauge, die nach einjährigem Stehen noch teilweise kristallisierte (nicht untersucht). Über die Trennung von „Kristallinat Nr. 790“ durch Verteilungschromatographie siehe unten.

Die Fraktionen 14–18 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 1–2% Methanolgehalt) gaben 610 mg Eluat, das nach einjährigem Stehen teilweise kristallisierte (nicht untersucht).

Die Fraktionen 19–21 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 3–8% Methanolgehalt) gaben 186 mg dunkelbraungrünes Eluat, das bisher nicht kristallisierte (nicht untersucht).

Die Fraktionen 22–24 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 15–30% Methanolgehalt sowie mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)) gaben 211 mg braunes Harz (nicht untersucht).

Die Fraktionen 25–30 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat, bei Fr. 27–30 unter Zusatz von 1–4% Eisessig) gaben zusammen 405 mg dunkelgrünes Eluat. Aus feuchtem Methanol-Äther sehr mühsam ca. 4 mg feine Nadeln, Smp. 295–310° (Zers.). Nach Eigenschaften und Mischprobe wahrscheinlich identisch mit Subst. Nr. 752¹).

Trennung des Chloroformextrakts. Die 29 g Chloroformextrakt wurden (nach Entnahme von 2 mg für Papierchromatographie) an 600 g Al₂O₃ chromatographisch in 35 Fraktionen zerlegt.

Die Fraktionen 1–2 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 30 und 55% Chloroformgehalt) gaben nur 90 mg ätherlösliches Öl.

Die Fraktionen 3–4 (eluiert mit reinem Chloroform) gaben aus Aceton-Äther reines Intermediosid, das mit etwas analogem Material aus Fr. 5–6 vereinigt 6,9 g wog. Die Mutterlauge (1,23 g) kristallisierte nach längerem Stehen noch weitgehend, sie diente zur Verteilungschromatographie.

Die Fraktionen 5–6 (eluiert mit Chloroform) gaben aus Aceton-Äther zuerst reines Intermediosid (siehe bei Fr. 3–4). Die Mutterlauge lieferte aus Methanol-Äther 1,4 g „Kristallinat Nr. 790“ vom Smp. 137–141° und 350 mg vom Smp. 134–138° (getrennt durch Vert.-Chromatographie). Die jetzt verbleibende Mutterlauge gab aus wenig feuchtem Methanol-Äther sehr langsam 975 mg rohes Kristallinat Nr. 814 (rohes Leptosid) in Körnern vom Smp. 175–190°. (Aus Aceton-Äther zuerst sehr langsam kugelige Drusen, Smp. 189–200°.) Diese zweimal aus Aceton-Benzol (1:5) trocken, langsam pulverige Abscheidung feiner Körner, 325 mg, Smp. 200–203°. $[\alpha]_D^{15} = +36,6^\circ$ (in Aceton), zweites Kristallinat 310 mg, Smp. 188–198°, Kristallmutterlauge 340 mg. Alle drei Präparate wurden durch Verteilungschromatographie getrennt (siehe unten). Die letzte nach Abtrennung des rohen Leptosids verbliebene Mutterlauge (1,265 g) diente ebenfalls zur Vert.-Chrom. zusammen mit analogem Material aus Fr. 7–12.

¹) A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 33, 465 (1950).

Die Fraktionen 7—12 (1,72 g, eluiert mit Chloroform sowie Chloroform-Methanol (99:1)) gaben aus Methanol-Äther zuerst krist. Panstrosid (vereinigt mit analogen Kristallen aus Fr. 12—24), dann aus Methanol-Äther 260 mg „Kristallinat Nr. 790“ vom Smp. 138—141°. (zur Trennung durch Verteilungs-Chrom.). Die Mutterlaugen (1,45 g) dienten ebenfalls zur Verteilungschromatographie.

Die Fraktionen 13—24 (6,98 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 2—8% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther reines Panstrosid. Nach Vereinigung mit der kleinen Menge aus den Fr. 7—12 wog es 2,95 g. — Die verbleibenden Mutterlaugen (4 g) gaben aus Methanol-Äther langsam noch 28 mg Körner, Smp. 150—155°. Diese waren nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 28 in Fig. 10) ein Gemisch von mindestens 5 Stoffen, zwei davon zeigten Laufstrecken wie Intermediosid und Panstrosid. (Diese 4 g Mutterlauge wurden nicht weiter getrennt.)

Die Fraktionen 25—27 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 10—15% Methanolgehalt) gaben 2,275 g gelbes Eluat, das zunächst nicht kristallisierte. Es wurde in Methanol kurz mit gereinigter Tierkohle gekocht und diese nach Filtration gut mit heissem Methanol gewaschen. Das eingedampfte Filtrat (2,198 g fast farbloser Schaum) gab aus wenig Aceton-Äther nach Impfen 270 mg Ambostrosid (H 20), Smp. 214—215°, das im Papierchromatogramm nur einen Fleck lieferte.

Die Fraktionen 28—30 (eluiert mit Chloroform-Methanol (80:20), (70:30) und Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)) gaben 850 mg gelbes Eluat, das bisher nicht kristallisierte.

Die Fraktionen 31—35 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1) unter Zusatz von 0,5—3% Eisessig) gaben 1,4 g harziges Eluat, das bisher nicht kristallisierte.

Erste Verteilungschromatographie von „Kristallinat Nr. 790“. (Ausg. H. H.). Die 365 mg „Kristallinat Nr. 790“ aus Fr. 5—13 des Ätherextrakts und die 2,01 g „Kristallinat Nr. 790“ aus Fr. 7—12 des Chloroformextraktes wurden vereinigt (2,375 g). Davon wurden 2,31 g an 1,4 kg Kieselgur-Wasser (1:1) unter Verwendung von Säule Nr. 3 genau wie beschrieben (loc. cit.) chromatographiert. Es wurden Fraktionen von 400 cm³ alle 12 Std. abgetrennt¹).

Die Fraktionen 1—2 (eluiert mit 3,1 Litern Benzol) gaben nur 111 mg Öl.

Die Fraktionen 3—8 (309 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther, Methanol-Äther und Aceton-Äther 215 mg reines Intermediosid, Smp. 200—202°.

Die Fraktionen 9—12 (eluiert mit Benzol) gaben 59 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 13—18 (448 mg eluiert mit Benzol) gaben nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther und Methanol-Äther 333 mg Inertosid, Smp. 158—162°.

Die Fraktionen 19—27 (526 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther zuerst 388 mg Kristallgemische, Smp. 154—200°, die zusammen mit den Gemischen aus Fr. 28—39 für die zweite Verteilungschromatographie dienten. Die Mutterlauge gab aus Methanol-Äther 52 mg reines Leptosid, Smp. 198—200°.

Die Fraktionen 28—33 (263 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (9:1) und (3:2)) gaben aus Methanol-Äther Kristallgemische, Smp. 153—202°, die für die zweite Verteilungschromatographie dienten.

Die Fraktionen 34—39 (213 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (3:2)) gaben aus Chloroform zuerst 39 mg Ambosid, Smp. 195—197°. Die Mutterlauge gab aus Aceton-Äther zuerst 68 mg Kristallgemische vom Smp. 146—160°, die zur zweiten Verteilungschromatographie dienten. Die letzten Mutterlaugen gaben aus Methanol-Äther nach einwöchigen Stehen 12 mg Quilengosid in groben durchsichtigen Prismen, Smp. 152—172°.

Die Fraktionen 40—46 (426 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (2:3) und reinem Chloroform) gaben aus Chloroform, dann aus Methanol mit wenig Äther 109 mg Ambosid, Smp. 200—202°. Die Mutterlauge lieferte aus Methanol-Äther nach mehreren Tagen noch 34 mg „Genin H 15“ vom Smp. 230—252°.

¹) Lediglich Fr. 1—2 (3,1 Liter), Fr. 34 (275 cm³) und Fr. 39 (790 cm³) wichen wesentlich von dieser Menge ab.

Zweite Verteilungschromatographie. Die genannten Kristallgemische der Fraktionen 19–39 der ersten Verteilungschromatographie (630 mg) und 100 mg Mutterlaugen der Fraktionen 28–39 wurden vereinigt und das Ganze (730 mg) an 700 g Kieselgur-Wasser (1:1) unter Verwendung von Säule Nr. 2 wie oben chromatographiert. Die Vorlagen wurden jeweils 8 h und 18 h gewechselt. Die Nachtfaktionen (14 Std.) betragen ca. 290 cm³, die Tagesfraktionen (10 Std.) ca. 210 cm³. Die Fraktionen 14–18 und 23–24 betragen je 500 cm³, die Fraktionen 1–2 zusammen 1750 cm³.

Die Fraktionen 1–2 (eluiert mit 1,75 Litern Benzol) gaben nur 17 mg ätherlösliches Material (verworfen).

Die Fraktionen 3–4 (eluiert mit Benzol) gaben keinen wägbaren Rückstand.

Die Fraktionen 5–6 (314 mg, eluiert mit Benzol) gaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther 212 mg reines Inertosid, Smp. 159–161° und 6 mg etwas weniger reine Kristalle.

Die Fraktionen 7–10 (233 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther 119 mg Leptosid, Smp. 199–201°. Die Mutterlauge gab noch 97 mg Kristallgemische, Smp. 160–202°, die sich bisher nicht trennen liessen.

Die Fraktionen 11–12 (36 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther 5 mg Kristallgemische, Smp. 160–200°.

Die Fraktionen 13–17 (71 mg, eluiert mit Benzol und Benzol-Chloroform (9:1)) gaben aus Chloroform, dann aus Methanol mit wenig Äther 40 mg Ambosid, Smp. 199–201°.

Die Fraktionen 18–22 (36 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (3:2), (2:3) und reinem Chloroform) gaben keine Kristalle.

Die Fraktionen 23–24 (50 mg, eluiert mit Chloroform) gaben 38 mg Kristallgemisch vom Smp. 206–220°, das sich durch Kristallisation nicht trennen liess. Nach Papierchromatographie und Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ hat wahrscheinlich „Genin H 15“ mit etwas Panstrosid vorgelegen.

Die 2,3 g „Kristallisat Nr. 790“ haben insgesamt die folgenden reinen Stoffe ergeben: 215 mg Intermediosid, 545 mg Inertosid, 171 mg Leptosid, 188 mg Ambosid, 34 mg „Genin H 15“, 12 mg Quilengosid (Nr. 795) und 140 mg schwer trennbare Kristallgemische.

Verteilungschromatographie der Mutterlaugen von Kristallisat Nr. 790 aus Chloroformextrakt. Die 1,265 g letzte Mutterlauge aus den Fraktionen 5–6 der Chromatographie des Chloroformextrakts an Al₂O₃ wurden mit den 1,45 g Mutterlaugen aus den Fraktionen 7–12 derselben Chromatographie vereinigt. Von diesem Material (2,715 g) wurden 2,25 g an 1,4 kg Kieselgur-Wasser (1:1) unter Verwendung von Säule Nr. 3 genau wie oben chromatographiert. Fraktionen von ca. 400 cm³ alle 12 Std. abgetrennt. Die ersten 2,4 Liter Benzol gaben keinen Rückstand, erst die anschliessenden Fraktionen wurden nummeriert.

Die Fraktionen 1–4 (429 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther 180 mg Intermediosid.

Die Fraktionen 5–8 (275 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol (nach Animpfen mit der hochschmelzenden Form von Sarverogenin) 121 mg Sarverogenin, Smp. 220–223°.

Die Fraktionen 9–10 (60 mg, eluiert mit Benzol) blieben amorph.

Die Fraktionen 11–12 (154 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther 13 mg Inertosid, Smp. 158–160°.

Die Fraktionen 13–20 (477 mg, davon 13–19 eluiert mit Benzol, Fr. 20 mit Benzol-Chloroform (9:1)) gaben aus Methanol-Äther 100 mg hellgelbe Kristalle, Smp. 205–215°. Vermutlich Sarmutogenon. Dieses Material zersetzte sich beim Versuch zum Umkristallisieren aus Aceton-Äther zu einem dunklen Harz (mit Ausnahme von 15 mg, die vorher zur Bestimmung der Drehung entnommen wurden).

Die Fraktionen 21–29 (185 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (4:1)) gaben aus Methanol 170 mg rohes Sarmutogenin, Smp. 274–278° (Zers.). Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol lieferte 132 mg reine Kristalle, Smp. 275–280° (Zers.).

Die Fraktionen 30–32 (292 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (1:1) und (2:3)) gaben aus Methanol-Äther 98 mg „Genin H 15“, Smp. 244–250°.

Die Fraktionen 33–34 (24 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (3:2) und (2:3)) gaben aus Methanol-Äther 8 mg „Genin H 15“, Smp. 231–242°.

Die Fraktionen 35–39 (183 mg, eluiert mit Chloroform und Chloroform-Butanol (0,5%), gaben aus Methanol-Äther 62 mg Panstrosid, Smp. 232–235°.

Die Fraktionen 40–46, eluiert mit Chloroform-Butanol von 1–5% Butanolgehalt gaben 130 mg dunkles amorphes Material.

Aus den 2,25 g Material wurden in reiner Form somit erhalten: 180 mg Intermediosid, 121 mg Sarverogenin, 13 mg Inertosid, 100 mg Sarmutogenon (nicht sicher identifiziert), 132 mg Sarmutogenin, 156 mg „Genin H 15“ und 62 mg Panstrosid.

Reinigung des rohen Leptosids durch Verteilungschromatographie. 292 mg bestes Präparat („Kristallinat Nr. 814“ vom Smp. 200–203° aus Fr. 5–6 der Chromatographie des Chloroformextrakts an Al_2O_3) wurde an 200 g Kieselgur-Wasser (1:1) unter Verwendung von Säule Nr. 1 wie oben chromatographiert. Durchlaufgeschwindigkeit: 35 cm³ pro Std. Bewegliche Phase: Benzol. Fraktionen von je 52 cm³.

Die Fraktionen 3–8 (55 mg) gaben aus Aceton-Äther 41 mg (14%) reines Intermediosid, Smp. 201–202°.

Die Fraktion 9 (4 mg) lieferte analog nur Spuren von Kristallen, Smp. 187–200°.

Die Fraktionen 10–21 (221 mg) gaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther 171 mg reines Leptosid, Smp. 201–202°, und 23 mg vom Smp. 198–201°.

297 mg weniger reines „Kristallinat Nr. 814“, Smp. 188–198° wurden an derselben Säule analog getrennt und gaben 69 mg Intermediosid, Smp. 199–201°, und 175 mg Leptosid, Smp. 199–200°, sowie 6 mg vom Smp. 196–200°.

290 mg Mutterlauge (vom Umkristallisieren des Kristallinats 814 erhalten) gaben nach gleicher Verteilungschromatographie: 109 mg reines Intermediosid, Smp. 199–202°; 70 mg reines Leptosid, Smp. 201–202° und 10 mg vom Smp. 197–200°.

Totalausbeute: 215 mg Intermediosid und 455 mg Leptosid.

Untersuchung von Probe a) (*Triebner.*).

(Extrahiert am 23. 2. 1952)¹⁾.

Trennung des Ätherextrakts. Von den 6,421 g Ätherextrakt wurden 6,409 g an 185 g Al_2O_3 chromatographiert. Für jede Fraktion dienten je 640 cm³ der in Tab. 8 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–3 (49 mg) blieben amorph.

Fraktion 4 (751 mg) gab aus Methanol-Äther 5 mg Kristalle, Doppel-Smp. 145–150°/225–255°. Nach Papierchromatographie unreines Sarverogenin.

Die Fraktionen 5–11 (zusammen 1,837 g) gaben aus Methanol-Äther zunächst 626 mg krist. Intermediosid, davon 451 mg rein, Smp. 197–200°, und 175 mg, bereits bei 184–195° schmelzend. Die Mutterlauge lieferte 163 mg „Kristallinat Nr. 790“, Smp. 135–138°; dieses wurde nicht getrennt.

Die Fraktionen 12–15 (zusammen 0,529 g) gaben aus Methanol-Äther noch 42 mg „Kristallinat Nr. 790“, Smp. 135–138°.

Die weiteren Fraktionen blieben amorph.

Verteilungschromatographie (ausgef. *H. H.*). Die amorphen Mutterlauge von Fr. 4–15, sowie die amorphen Fraktionen 16–22 von obiger Chromatographie wurden vereinigt (2,579 g). Davon wurden 1,226 g einer Verteilungschromatographie an Säule Nr. 2 mit 700 g Kieselgur-Wasser unterworfen. Es wurden täglich zwei Fraktionen abgetrennt, eine zu 300 cm³ (10 Std.) und eine zu 420 cm³ (14 Std.).

Die Fraktionen 1–2 (eluiert mit 1720 cm³ Benzol) gaben 300 mg Öl.

Die Fraktionen 3–6 (246 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther und Methanol-Äther 114 mg Intermediosid, Smp. 199–201°.

¹⁾ Die Extraktion und die Chromatographie des Ätherextrakts wurden von Herrn Dr. R. Richter ausgeführt.

Tabelle 8.

Fraktion-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Gewicht in mg	Habitus	Raymond-Reaktion ¹⁾
1	Benzol	49	amorph	
2	Benzol-Chloroform (92:8)		„	
3	„ „ (85:15)		„	
4	„ „ (70:30)	751	krist.	
5	„ „ (40:60)	564	„	
6	„ „ (40:60)	330	„	
7	„ „ (40:60)	183	„	
8	„ „ (40:60)	87	„	
9	„ „ (40:60)	133	„	
10	Chloroform	398	„	
11	„	142	„	
12	„	99	„	
13	„	65	„	
14	Chloroform-Methanol (99,5:0,5)	145	„	
15	„ „ (99:1)	220	„	
16	„ „ (99:1)	101	amorph	++
17	„ „ (99:1)	52	„	++
18	„ „ (98:2)	42	„	++
19	„ „ (98:2)	65	„	++
20	„ „ (98:2)	39	„	++
21	„ „ (97:3)	32	„	++
22	„ „ (96:4)	37	„	++
23	„ „ (92:8)	41	„	++
24	„ „ (85:15)	24 ²⁾	„	++
25	Gemisch ³⁾	67 ²⁾	Spur Krist.	++
26	„	327 ²⁾		+
27	„	81 ²⁾		±
28	99% Gemisch ³⁾ + 1% Eisessig	86 ²⁾		±
29	98% „ + 2% „	40 ²⁾		±
30	97% „ + 3% „	65 ²⁾		±
31	95% „ + 5% „	40 ²⁾		—

Die Fraktionen 7–8 (eluiert mit Benzol) gaben 39 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 9–16 (162 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther 21 mg Subst. Nr. Heg. 13 in durchsichtigen Prismen vom Doppel-Smp. 122–125⁰/223–225⁰.

Die Fraktionen 17–31 (eluiert mit Benzol und Benzol-Chloroform bis zu 66% Chloroformgehalt) gaben 162 mg Öl.

¹⁾ Nur die zweifelhaften Fraktionen 16–31 wurden geprüft. ++ bedeutet positiv mit 0,1 mg, ± bedeutet negativ mit 0,1 aber positiv mit 0,5 mg. — bedeutet negativ mit 0,5 mg.

²⁾ Nach Reinigung durch Aufnehmen in Chloroform und Waschen mit Sodalösung und Wasser.

³⁾ Gemisch gleicher Teile Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

Die Fraktionen 32–37 (105 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (2:3) und reinem Chloroform) gaben aus Aceton mit wenig Äther langsam 15 mg „Genin H 15“, Smp. 250–252°.

Auf das ursprüngliche Gewicht von 6,421 g umgerechnet, lieferte der Ätherextrakt somit total 866 mg Intermediosid, 205 mg „Kristalliat Nr. 790“, 44 mg Subst. Nr. Heg. 13 und 32 mg „Genin H 15“.

Trennung des Chloroformextrakts. Die 36,407 g Chloroformextrakt gaben aus Methanol 9,525 g Kristallgemisch und 26,882 g teilweise krist. Mutterlauge. Von beiden wurde ein Teil durch Verteilungschromatographie getrennt.

Trennung der Kristalle. 9,26 g der Kristalle wurden an 2 Säulen (6,26 g an Säule Nr. 4 und 3 g an Säule Nr. 3) einer Verteilungschromatographie unterworfen. Hier werden die Ausbeuten beider Säulen zusammengestellt. Wo zwei Zahlen angegeben, bezieht sich die erste auf die grosse Säule.

Die Fraktionen 2–17 (5,56 g, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther 4,698 g reines Intermediosid, Smp. 197–200°.

Die Fraktionen 18–32 (bzw. 18–27) (1,63 g, eluiert mit Benzol und Benzol-Chloroform bis 66% Chloroformgehalt) gaben aus Methanol-Äther 1,3 g Kristallgemisch, Smp. 170–202°, die nach Papierchromatogramm hauptsächlich Intermediosid enthielten. Die Mutterlaugen der Fraktionen 22–24 (und 21–23) gaben aus Methanol-Äther 42 mg reines Leptosid, Smp. 198–200°.

Die Fraktionen 33–38 (und 28–30) (2,01 g, eluiert mit Chloroform) gaben aus feuchtem Methanol 1,872 g Panstrosid, Smp. 234–236°.

Total wurden aus den 9,26 g Rohkristallen somit erhalten: 4,698 g reines Intermediosid, 1,3 g Intermediosid unrein, 42 mg Leptosid und 1,872 g Panstrosid.

Trennung der Mutterlaugen. 6 g Mutterlaugen wurden wie oben an Säule Nr. 4 getrennt. Es wurden Fraktionen von 900 cm³ nach 10 Std. und von 1100 cm³ nach 14 Std. abgetrennt.

Die Fraktionen 1–7 (2,544 g, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther 2,341 g Intermediosid, Smp. 198–202°.

Die Fraktionen 8–9 (47 mg, eluiert mit Benzol) gaben 14 mg Kristallgemisch, Smp. 132–146°.

Die Fraktionen 10–11 (113 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Aceton-Äther 60 mg Inertosid, Smp. 156–159°.

Die Fraktionen 12–13 (133 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther und Aceton-Äther zuerst 14 mg Kristallgemisch, Smp. 135–150°, und aus den Mutterlaugen 10 mg reines Inertosid, Smp. 158–160°.

Die Fraktionen 14–19 (516 mg, eluiert mit Benzol) gaben nach abwechslungsweisem Umkristallisieren aus Aceton-Äther und Methanol-Äther 329 mg reines Leptosid, Smp. 199–201° und 62 mg etwas weniger reine Kristalle, Smp. 197–200°.

Die Fraktionen 20–23 (160 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Chloroform Nadeln. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther lieferte 125 mg Ambosid, Smp. 196–198°.

Die Fraktionen 24–26 (141 mg, eluiert mit Benzol) gaben aus Methanol-Äther 29 mg Ambosid, Smp. 196–198°.

Die Fraktionen 27–41 (254 mg, eluiert mit Benzol und Benzol-Chloroform bis zu 66% Chloroformgehalt) gaben nur wenig Kristalle, Smp. 140–190°.

Die Fraktionen 42–46 (1,43 g, eluiert mit Chloroform) gaben aus Methanol-Äther (mehrmals umkristallisiert) 570 mg reines Panstrosid, Smp. 232–235°, und 230 mg etwas weniger reines Panstrosid, Smp. 227–231°.

Die Fraktionen 47–54 (28 mg, eluiert mit Chloroform-Butanol von 0,5–4% Butanolgehalt) blieben amorph.

Die Fraktionen 55–57 (545 mg, eluiert mit Chloroform-Butanol von 4–5% Butanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 185 mg reines Ambostrosid in Blättchen, Smp. 214–215°.

Auf den ganzen Chloroformextrakt (36,407 g) berechnen sich daraus die folgenden Ausbeuten: 16,12 g Intermediosid, 314 mg Inertosid, 1,793 g Leptosid, 690 mg Ambosid, 5,515 g Panstrosid und 830 mg Ambostrosid.

Auf die 500 g Samen der Probe a) berechnet, ergeben sich aus Ätherextrakt und Chloroformextrakt daher zusammen die folgenden Ausbeuten an reinen Kristallen: 17,0 g (entspr. 3,40%) Intermediosid, 0,314 g (0,063%) Inertosid, 1,793 g (0,359%) Leptosid, 0,044 g (0,0088%) Subst. Nr. Heg. 13, 0,032 g (0,0063%) „Genin H 15“, 0,69 g (0,138%) Ambosid, 5,515 g (1,10%) Panstrosid und 0,83 g (0,166%) Ambostrosid. Ausserdem wurden 0,205 g „Kristallinat Nr. 790“ erhalten. Eine Anzahl amorpher Fraktionen wurde nicht getrennt.

Beschreibung und Identifizierung der aus den Proben a) und d) isolierten Substanzen.

Intermediosid aus *S. amboënsis*. Aus Aceton-Äther und Methanol-Äther farblose, feine Nadeln, Smp. 200–202°, $[\alpha]_D^{21} = +20,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,014$ in Methanol). Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und mit methanolischer NaOH waren gleich. Hydrolyse gab Sarverogenin und krist. D-Diginose.

Sarverosid aus *S. amboënsis*. Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 124 → 146°. Nach Misch-Smp., Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material.

Inertosid aus *S. amboënsis*. Aus Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 159–161°, aus Methanol-Wasser Nadeln, Smp. 158–160°, $[\alpha]_D^{22} = -46,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,9491$ in Methanol). Gewichtsverlust bei Trocknung 3,36%.

3,763 mg Subst. gaben 8,808 mg CO_2 und 2,623 mg H_2O (*A. P.*)

$C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,88 H 7,80%

Authentisches Inertosid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und methanolischer NaOH waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm. *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv.

Leptosid aus *S. amboënsis*. Aus Aceton-Äther Körner, Smp. 199–202°. Aus Methanol-Äther langsam Würfel, Smp. 198–201°; aus Methanol-Wasser Würfel, Smp. 195–196°, $[\alpha]_D^{19} = +22,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0$ in Methanol). Nach 1 ½ Jahren zeigte das Präparat $[\alpha]_D^{25} = +45,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,29503$ in Methanol)¹⁾. Authentisches Leptosid und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 , methanolischer NaOH und *Raymond's* Reagens (auf Papier grün) waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm. *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv. Die Hydrolyse gab gleiche Spaltstücke wie authentisches Material (vgl. spätere Mitteilung).

Panstrosid aus *S. amboënsis*. Aus feuchtem Methanol-Äther farblose, feine Nadeln, Smp. 230–235°, $[\alpha]_D^{29} = +33,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,98$ in Methanol). Authentisches Panstrosid sowie die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 und methanolischer NaOH waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm. *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. *Raymond*-Reaktion: positiv (grünlich). 100 mg wurden formyliert. Aus Methanol-Äther farblose Spiesse 260–262°. Misch-Smp. mit authentischem Material ebenso.

Ambosid. Aus Chloroform oder Aceton farblose Nadeln, Smp. 195–197°, aus Methanol-Wasser Stäbchen, Smp. 200–201°, aus Methanol-Äther Stäbchen, Smp. 199–201°, $[\alpha]_D^{20} = +25,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,986$ in Methanol).

0,78 mg Subst. zu 0,99353 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,245^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Für Leptosid aus *S. intermedius* wurde früher^{d)} auch $[\alpha]_D^{17} = +22,0^\circ$ (in Methanol) gefunden. Das Originalpräparat zeigte noch denselben Smp., aber jetzt $[\alpha]_D^{25} = +44,8^\circ$ (in Methanol). Gleiche Werte fanden wir jetzt aber auch für frisch isolierte Präparate. Wir glauben daher, dass keine Umwandlung stattgefunden hat, sondern dass der niedrigere Wert auf irgendeinem Fehler beruht.

Gewichtsverlust bei Trocknung 3,75%, für $C_{30}H_{44}O_9$, H_2O (566,66) Ber. 3,18%

3,080 mg Subst. gaben 7,440 mg CO_2 und 3,260 mg H_2O (A. P.)

2,559 mg Subst. verbr. 1,580 cm^3 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$C_{30}H_{44}O_9$ Ber. C 65,67 H 8,08 - OCH_3 5,66%
(548,65) Gef. „ 65,92 „ 8,57 „ 6,35%

Legal-Reaktion: positiv, Raymond-Reaktion: positiv (blauviolett). Weitere Farbreaktionen siehe Tab. 4. UV.-Absorptionsspektren vgl. Kurve A Fig. 16. Biol. Prüfung siehe Tab. 5. Laufstrecke im Papierchromatogramm (mit Formamid als stationärer Phase) fast gleich wie Leptosid. — Die Mischprobe mit Intermediosid schmolz bei 192–195°, diejenige mit Leptosid bei 198–200°. Bei einiger Übung kann die Tüpfelprobe mit Raymond-Reagens zur Unterscheidung von Leptosid dienen. (Leptosid gibt einen grünlichen Fleck.) Ausserdem kristallisiert Ambosid aus Chloroform in kurzen, stumpfen Nadeln, während Leptosid sich aus Chloroform bisher nicht kristallisieren liess.

Acetylambosid. 50 mg Ambosid mit 1 cm^3 abs. Pyridin und 1 cm^3 Acetanhydrid 38 Std. bei 23° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 54 mg farblosen Schaum, der auch nach Chromatographie an Al_2O_3 bisher nicht kristallisierte.

Benzoylambosid. 50 mg Ambosid in 1,5 cm^3 abs. Pyridin bei 0° mit 0,3 cm^3 Benzoylchlorid versetzt, 2 Std. bei 0° und 14 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 0,5 cm^3 Methanol zugegeben und nochmals 6 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 70 mg Rohprodukt, das auch nach Chromatographie an Al_2O_3 bisher nicht kristallisierte.

Subst. Nr. Heg. 13 aus Probe a). Aus Methanol-Äther langsam farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 134–135°/225–231°, $[\alpha]_D^{19} = +20,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,003$ in Methanol).

9,97 mg Subst. zu 0,9935 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,205^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Die Mischprobe mit dem Präparat aus S. intermedius (Helv. 36, 367, Fussnote 2 (1953)) schmolz gleich. Raymond-Reaktion: positiv (blauviolett). Weitere Farbreaktionen Tab. 4. Tetranitromethanprobe: negativ.

Ambostrosid. Aus Methanol-Äther oder Methanol-Wasser farblose Blättchen, Smp. 215–220°, $[\alpha]_D^{20} = +52,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,002$ in Methanol).

9,96 mg Subst. zu 0,9935 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,53^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Gewichtsverlust bei Trocknung 1,77 und 1,98%.

3,762 mg Subst. gaben 8,606 mg CO_2 und 2,679 mg H_2O (OAB)

4,435 mg Subst. gaben 9,972 mg CO_2 und 2,987 mg H_2O (A. P.)

3,624 mg Subst. verbr. 3,328 cm^3 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

5,171 mg Subst. verbr. 4,921 cm^3 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (Zeisel-Vieböck) (A. P.)

$C_{37}H_{56}O_{13}$ (708,83) Ber. C 62,69 H 7,96 2- OCH_3 8,75%

$C_{31}H_{46}O_{11}$ (594,69) Ber. „ 62,63 „ 7,79 „ 10,53%

Gef. C 62,43; 62,56 H 7,99; 7,68 - OCH_3 9,50; 9,84%

Das Präparat gab im Papierchromatogramm nur einen Fleck. Raymond-Reaktion: positiv (blauviolett), Tetranitromethanprobe: negativ. Weitere Farbreaktionen Tab. 4. UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve K in Fig. 17.

Spaltungsversuch mit 0,05-n. H_2SO_4 . 80 mg Ambostrosid vom Smp. 215–216° wurden in 5 cm^3 Methanol gelöst, mit 5 cm^3 0,1-n H_2SO_4 versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt und die Lösung 25 Min. auf 50° erwärmt. Es wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 80 mg Schaum. Aus Methanol-Äther 62 mg Blättchen, Smp. 208–214° und 10 mg Smp. 203–212°. Wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab Blättchen, Smp. 215–216°, Mischprobe mit Ausgangsmaterial ebenso. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich.

Acetylamboostrosid. 100 mg Ambostrosid in 1 cm^3 abs. Pyridin und 1 cm^3 Acetanhydrid 39 Std. bei 23° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 126 mg neutrales Rohpro-

dukt. Aus Methanol-Äther oder reinem Methanol 94 mg durchsichtige Rhomben (teilweise auch \diamond), Smp. 234–235°, $[\alpha]_D^{27} = +30,3^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,8565$ in Methanol).

8,49 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{27} = +0,26^\circ \pm 0,02^\circ$

Kein Gewichtsverlust bei Trocknung; aschefrei.

4,271 mg Subst. gaben 9,274 mg CO₂ und 2,615 mg H₂O (OAB)

4,047 mg Subst. gaben 8,910 mg CO₂ und 2,525 mg H₂O (A. P.)

3,799 mg Subst. gaben 8,33 mg CO₂ und 2,36 mg H₂O (Gy)

3,053 mg Subst. verbr. 1,44 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (Gy)

4,381 mg Subst. verbr. 1,960 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₃₆H₅₀O₁₅ (722,76) Ber. C 59,82 H 6,98 –OCH₃ 4,29%
Gef. C 59,26; 60,08; 59,82 „ 6,85; 6,98; 6,95 – „ 4,87; 4,63%

Tetranitromethanprobe: negativ. Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0'), gelb (2'–8 h), dann langsam verblassend.

UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve L in Fig. 17.

Dehydrierungsversuch. 30 mg Acetylambostrosid in 1 cm³ Eisessig mit 0,2 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (entspr. 4 mg CrO₃) versetzt und 10 Std. bei 21° stehengelassen, worauf noch CrO₃ nachweisbar war. Nach Zusatz von 0,2 cm³ Methanol wurde noch 2 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 27 mg Neutralprodukt. Aus Methanol 24 mg farblose Plättchen der typischen Form, Smp. 234–235°, $[\alpha]_D^{26} = +32,3^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7408$ in Methanol). Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz gleich.

Quilengosid (Nr. 795) aus *S. amboënsis*, Probe d. Aus Methanol-Wasser farblose, glänzende Plättchen, Smp. 152–170°, Mischprobe mit authentischem Material^{a)} ebenso. Aus Aceton kleine, farblose Kristalle, Smp. 151–152°¹⁾, Misch-Smp. ebenso. Auch die Farbreaktionen und die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich wie bei authentischem Material. UV.-Absorptionsspektrum eines frischen Präparats aus Samenprobe e) vgl. Kurve C in Fig. 16. Biol. Prüfung Tab. 5.

„Genin H 15“ aus *S. amboënsis*. Aus Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 238–242°, aus Chloroform Nadeln, Smp. 229–240°, aus Methanol oder Methanol-Äther zu Drusen vereinigte Spiesse, Smp. 250–254°, $[\alpha]_D^{25} = +13,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,032$ in Methanol).

10,24 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = +0,14^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse diente ein zuletzt aus Methanol-Äther (OAB) und ein aus reinem Methanol (A. P.) krist. Präparat.

Trocknung zur Analyse bei 120°, Gewichtsverlust 0,15 und 0,26%²⁾.

2,721 mg Subst. gaben 6,855 mg CO₂ und 1,999 mg H₂O (A. P.)

3,469 mg Subst. gaben 8,516 mg CO₂ und 2,447 mg H₂O (OAB)

4,261 mg Subst. verbr. 1,006 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₂₃H₃₂O₆ Ber. C 68,29 H 7,97 –OCH₃ 0 %

(404,48) Gef. „ 68,75; 66,99 „ 8,22; 7,89 „ 2,44%³⁾

Raymond- und *Legal-*Reaktion: positiv, Tetranitromethanprobe: negativ. Weitere Farbreaktionen vgl. Tab. 4. UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve G in Fig. 16. Im Papierchromatogramm (Nr. 10 und 34 in Fig. 13 und 14) zeigte es aber zwei Flecken. Der stärkere lief gleich wie Quilengenin, der schwächere wie das Genin aus Glykosid Nr. 856.

¹⁾ Quilengosid gab aus Methanol-Äther oder aus reinem Aceton manchmal die scharf bei 151–152° und manchmal die bei 152–170° schmelzende Form; aus Methanol-Wasser wurde bisher stets die letztgenannte erhalten.

²⁾ Die erste Probe wurde ohne Trockenmittel, die zweite über P₂O₅ getrocknet, beide waren aschefrei.

³⁾ Bei Geninen dieser Gruppe wird, wie früher erwähnt, oft ein scheinbarer Methoxygehalt gefunden. Es könnte hier auch ein Rest Kristall-Methanol vorliegen.

Acetylderivat von „Genin H 15“. 30 mg „Genin H 15“ wie oben acetyliert, gaben 38 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 15 mg farblose Prismen, Smp. 265–266°, $[\alpha]_D^{27} = -25,10 \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,9959$ in Chloroform-Methanol (1:1)).

10,02 mg Subst. zu 0,9959 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{27} = -0,25^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,243 mg Subst. gaben 10,155 mg CO₂ und 2,695 mg H₂O (A. P.)

C₂₉H₃₆O₉ (530,60) Ber. C 65,64 H 7,22% Gef. C 65,31 H 7,11%

C₂₇H₃₈O₈ (490,57) Ber. „ 66,10 „ 7,81%

Tetranitromethanprobe: negativ. Die Mischprobe mit Acetylquilingenin schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit konz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (ca. 8 cm in 16 Std. auf *Whatman*-Papier Nr. 1 im System Formamid-Benzol). UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve J in Fig. 12.

Sarverogenin aus *S. amboënsis*. Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 136–140°. Aus Methanol nach Impfen mit hochschmelzender Form Nadeln, Smp. 227–230°, $[\alpha]_D^{21} = +47,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,099$ in Methanol). Authentisches Sarverogenin und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ und methanolischer NaOH waren gleich.

100 mg wurden benzoiliert. Das Rohprodukt (130 mg) gab aus Methanol 106 mg farblose Prismen, Smp. 180–182°/195°, $[\alpha]_D^{22} = +33,7^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,918$ in Aceton).

4,030 mg Subst. gaben 10,405 mg CO₂ und 2,345 mg H₂O (A. P.)

C₃₇H₄₀O₉ (628,69) Ber. C 70,68 H 6,41% Gef. C 70,46 H 6,51%

Authentisches Sarverogenin-dibenzoat¹⁾ und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen waren gleich.

Sarmutogenon (?) aus *S. amboënsis*. Aus Chloroform hellgelbe Stäbchen, Smp. 196–198°, aus Methanol-Äther hellgelbe Stäbchen, Smp. 212–215°. $[\alpha]_D^{25} = +75^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,904$ in Methanol).

Raymond-Reaktion: positiv (blauviolett), *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, Farb-reaktion mit 84-proz. H₂SO₄ sehr schwach blassrosa → grau. „FeCl₃-Reaktion nach Enolisierung“²⁾ mit 1 mg Subst. nach Methode b): positiv. Misch-Smp. mit authentischem Sarmutogenon (Smp. 214–215°) ohne Erniedrigung. Beim Versuch, die Hauptmenge des Rohprodukts aus Aceton-Äther umzukristallisieren, trat völlige Zersetzung ein, so dass keine absolut sichere Identifizierung möglich war. Die Ursache für die Zersetzung konnte nicht festgestellt werden. Möglicherweise war eine Spur einer katalytisch wirksamen Verunreinigung enthalten.

Sarmentogenin aus *S. amboënsis*. Aus Methanol farblose Prismen, Smp. 278–282°, $[\alpha]_D^{23} = +21^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,103$ in Methanol).

3,962 mg Subst. gaben 10,231 mg CO₂ und 3,110 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₄O₅ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,47 H 8,78%

Authentisches Sarmentogenin und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Färbungen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm.

45 mg wurden benzoiliert. Das Rohprodukt (60 mg) gab aus Methanol 50 mg farblose Prismen, Smp. 285–292°, $[\alpha]_D^{21} = +15,3^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,7152$ in Chloroform).

3,837 mg Subst. gaben 10,430 mg CO₂ und 2,407 mg H₂O (A. P.)

C₃₇H₄₂O₇ (598,67) Ber. C 74,22 H 7,07% Gef. C 74,18 H 7,02%

Authentisches Sarmentogenindibenzoat und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

¹⁾ *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 33, 465 (1950); J. P. Rosselet, A. Hunter, Helv. 34, 1036 (1951).*

²⁾ Siehe spätere Mitteilung über Chryseosid.

Isolierung von Ambostrosid aus Probe e). Bei der Chromatographie des Chloroformextrakts wurden anschliessend an die erwähnten (Helv. 34, 1833, Zeile 9–11 (1951)) Fraktionen 28–32 noch 6 weitere Fraktionen Nr. 33–38 eluiert (total 1,06 g mit Chloroform-Methanol von 6–30% Methanolgehalt). Dieses Material gab aus Methanol-Äther nach Impfen 120 mg reines Ambostrosid, Smp. 214–216°, und 68 mg etwas weniger reine Kristalle, Smp. 212–214°. Nach Misch-Smp., Färbung mit 84-proz. H₂SO₄ und NaOH sowie nach Papierchromatographie identisch mit authentischem Material.

Isolierung von Glykosid Nr. 856 aus Samenprobe e). In der früheren Beschreibung (Helv. 34 (1951)) steht auf Seite 1833 zuoberst der Satz: „Die Fraktionen 7–9 (1,025 g etc.) gaben aus Methanol-Äther 45 mg Körner vom Smp. 136–138° (Kristallisiert Nr. 790?)“. Wie sich später zeigte, handelte es sich nicht um Nr. 790, sondern um ein einheitliches neues Glykosid. Die 45 mg Körner gaben aus Methanol-Wasser durch Einengen längliche Blättchen, Smp. 138–141°. Diese lieferten aus Methanol-Äther Körner, Smp. 138–142°, aus reinem Methanol sechseckige oder rhombische Blättchen, Smp. 139–142° (wird langsam zähflüssig, $[\alpha]_D^{21} = -10,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0613$ in Methanol)).

10,62 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0,105^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 3,95%; aschefrei.

3,186 mg Subst. gaben 7,437 mg CO₂ und 2,353 mg H₂O (A. P.)

C₃₀H₄₄O₁₀ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,70 H 8,26%

C₃₀H₄₆O₁₀ (566,67) Ber. „ 63,58 „ 8,17%

„Prüfung auf 11,12-Ketolgruppierung“ (Oxydation mit Cu^{II}-acetat¹⁾ mit 1 mg Substanz: positiv. *Kedde*-Reaktion: positiv. Farbreaktion mit konz. H₂SO₄: braunschwarz (0–15'), schwarzgrün (15'–2 Std.). Weitere Farbreaktionen siehe Tab. 4. Im Papierchromatogramm (Formamid: Chloroform-Benzol (5:7)) gab es nur einen Fleck und wanderte dabei sehr ähnlich, aber ein wenig langsamer als Quilengosid (nach 17 Std. Nr. 856 = 5,5 cm und Quilengosid = 6,3 cm). UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve B in Fig. 16. Aus Aceton oder Aceton-Äther liess sich Nr. 856 nicht kristallisieren.

Hydrolytische Spaltung von Glykosid Nr. 856. 2 mg Glykosid Nr. 856 in 0,15 cm³ Methanol und 0,15 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung 30 Min. auf 62° erwärmt. Nach Erkalten wurde dreimal mit je 2 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. (Die saure wässrige Lösung diente zur Isolierung des Zuckers.) Die mit je 0,2 cm³ Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformauszüge gaben nach Eindampfen im Vakuum ca. 1,3 mg rohes Genin. Es diente zur Papierchromatographie, vgl. Fig. 12, Nr. 32, und Fig. 14, Nr. 36.

Die saure wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden im Vakuum von Chloroformresten befreit, mit BaCO₃ neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (ca. 0,3 mg) diente zur Papierchromatographie. Es wurde das System n-Butanol-Pyridin-Wasser (3:2:1,5) von *Jeanes* u. Mitarb.²⁾ auf *Whatman*-Papier Nr. 1 verwendet. Zur Entwicklung wurden die getrockneten Streifen beidseitig mit alkalischer Lösung von „Blautetrazoliumchlorid“³⁾ gespritzt und feucht ca. 1–2 Min. auf ca. 70° erwärmt. Als Vergleich und für Vorproben dienten die vier in Tab. 9 genannten Zucker. Mit Mengen von 0,01 mg wurden dabei noch sehr deutliche blaue Flecken erhalten.

¹⁾ Vgl. spätere Mitteilung bei Chryseosid (hier Enolisierung nach b durchgeführt).

²⁾ *A. Jeanes, C. S. Wise & R. J. Dimler*, Anal. Chem. **23**, 415 (1951).

³⁾ *W. J. Mader & R. T. Buck*, Anal. Chem. **24**, 666 (1952). Das Reagens wurde wie folgt bereitet. Käufliches 3,3-Dianisol-bis-4-4'-(3,5-diphenyl)-tetrazolium-chlorid wurde in 0,1% Wasser gelöst und mit 9facher Menge wässriger 2-n. NaOH vermischt. Am besten jeweils frisch bereitet.

Tabelle 9.

R_F -Werte der vier bekannten 2-Desoxy-hexamethylose-3-methyläther in Butanol-Pyridin-Wasser.

Zucker	R_F -Wert
D-Cymarose	0,945
D-Diginose	0,806
L-Oleandrose	0,958
D-Sarmentose	0,886

Der Zucker aus Glykosid Nr. 856 zeigte eine genau gleiche Laufstrecke wie D-Diginose.

Acetylquilengosid. 50 mg Quilengosid (aus Samenprobe e) in 0,7 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 36 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 66 mg Rohprodukt, das an 1,6 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform (4:1) eluierten Anteile (63 mg) gaben aus Aceton-Äther nach längerem Stehen 40 mg Kristalle. Nochmals aus Aceton-Äther kristallisiert. Farblose, lange Prismen, Smp. 152–154°, $[\alpha]_D^{22} = +8,10 \pm 3^\circ$ ($c = 0,7444$ in Methanol).

7,09 mg Subst. zu 1,00615 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = +0,06^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 0,76; 0,69%; aschefrei.

3,940 mg Subst. gaben 3,330 mg CO₂ und 2,740 mg H₂O (OAB)

3,315 mg Subst. gaben 7,954 mg CO₂ und 2,375 mg H₂O (A. P.)

C₃₄H₄₈O₁₁ (632,72) Ber. C 64,53 H 7,56% Gef. C 64,62 H 7,78%

C₃₂H₄₆O₁₀ (590,69) Ber. „ 65,07 „ 7,84% Gef. „ 65,48 „ 8,02%

Tetranitromethanprobe: negativ, Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: rosa-beige (0'), braunorange (1–2'), kastanienbraun (15'), braun (30'). UV.-Spektrum siehe Kurve D in Fig. 16.

Dehydrierungsversuch mit CrO₃. 28 mg Quilengosid-acetat (amorphes Rohprodukt) in 0,4 cm³ Eisessig mit 0,2 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (4 mg CrO₃) versetzt und 2 Std. stehengelassen, worauf noch CrO₃ vorhanden war. Die übliche Aufarbeitung gab 22 mg Neutralprodukt, das an 1 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform (8:2) eluierten Anteile gaben aus Aceton-Äther 14 mg Kristalle, Smp. 152–154°. Mischprobe mit Quilengosid-acetat schmolz gleich.

Hydrolyse von Quilengosid. 150 mg Quilengosid aus Samenprobe g) in 8 cm³ Methanol mit 8 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ ½ Std. unter Rückfluss gekocht. Methanol im Vakuum bei 20° entfernt und die wässrige Lösung 2 Std. bei 23° stehengelassen. Die ausgeschiedenen rechteckigen Blättchen (Quilengenin) wurden abgenutscht, mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet (67 mg, Smp. 264–265°). Die Mutterlauge und Waschwasser wurden im Vakuum auf 10 cm³ eingengt und 30 Min. auf 62° erwärmt. Weitere Aufarbeitung wie in früheren Fällen¹⁾ gab noch 20 mg rohes Genin als Schaum sowie 30 mg dest. Zuckersirup.

Identifizierung der D-Diginose. Die 30 mg Sirup gaben aus abs. Äther + wenig Pentan 21 mg farblose Nadeln, Smp. 90–91°, $[\alpha]_D^{20} = +63,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0054$ in Wasser, Endwert nach 11 Std.). Misch-Smp. mit authentischer D-Diginose ohne Erniedrigung.

Quilengenin (H 39). Die insgesamt 87 mg Rohprodukt gaben aus Methanol-Äther 70 mg farblose, zu Drusen vereinigte Spiesse, Smp. 264–267°. Aus Aceton-Äther wurden Nadeln erhalten, Smp. 238–242°, die aus Methanol-Äther oder aus reinem Methanol

¹⁾ Z. B. J. P. Rosselet & A. Hunger, Helv. **34**, 1036 (1951); R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **37**, 76 (1954).

wieder die höher schmelzenden Kristalle lieferten¹⁾. $[\alpha]_D^{22} = +12,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,7196$ in Methanol).

Für die Analyse diente ein zuletzt aus reinem Methanol umkrist. Präparat vom Smp. 264–267°. Gewichtsverlust bei Trocknung (100°) 9,02 und 9,88%²⁾.

3,871 mg Subst. gaben 9,400 mg CO ₂ und 2,860 mg H ₂ O (OAB)	
3,482 mg Subst. gaben 8,248 mg CO ₂ und 2,520 mg H ₂ O (A. P.)	
C ₂₃ H ₃₂ O ₆ (404,48)	Ber. C 68,29 H 7,97%
C ₂₃ H ₃₂ O ₆ , H ₂ O (422,50)	Ber. „ 65,38 „ 8,12%
	Gef. C 66,26; 64,64 H 8,27; 8,10%

Farbreaktionen wie bei „Genin H 15“ (vgl. Tab. 4). UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve F, Fig. 16. Quilengenin wurde von HJO₄ nicht angegriffen³⁾.

Acetylquilengenin. 10 mg Quilengenin (H 39) mit 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 37 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 12 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 7 mg farblose Prismen, Smp. 264–266°, $[\alpha]_D^{27} = -26,0^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,5188$ in Chloroform-Methanol (1:1)).

5,22 mg Subst. zu 1,00615 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{27} = 0,135^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Färbung mit konz. H₂SO₄: orange (0–10'), schmutzig orange (10'), hellbraun (20'), bräunlichgrün (30'). UV.-Absorptionsspektrum vgl. Kurve H in Fig. 16.

Das Acetat war nach Mischprobe identisch mit dem Präparat aus „Genin H 15“.

Quilengenon. 48 mg „Genin H 15“ in 6 cm³ reinstem Eisessig wurden bei 20° zweimal mit je 0,5 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (total 20 mg CrO₃ entspr. 2,51 O-Äquiv.) versetzt. Die erste Portion war nach 13 Min., die zweite nach 22 Min. verbraucht. Es wurden noch 0,25 cm³ CrO₃-Lösung (total 25 mg CrO₃ entspr. 3,15 O-Äquiv.) zugegeben, die nach weiteren 50 Min. noch nicht völlig verbraucht waren. Dann wurde 1 cm³ Methanol zugegeben und noch 2 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 34 mg farbloses Neutralprodukt, das zunächst nicht kristallisierte. Es wurde an 1 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierten Anteile (33 mg) gaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther 8 mg farblose, dünne Prismen, Smp. 235–237° und 4 mg vom Smp. 220–236°. Das reinste Material zeigte $[\alpha]_D^{24} = +32,9^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,5173$ in Methanol).

5,14 mg Subst. zu 0,9935 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +0,17^{\circ} \pm 0,03^{\circ}$

4,313 mg Subst. gaben 10,958 mg CO₂ und 2,902 mg H₂O (A. P.)

C ₂₃ H ₃₀ O ₆ (402,47)	Ber. C 68,63 H 7,51%	Gef. C 69,33 H 7,53%
C ₂₃ H ₂₈ O ₆ (400,45)	Ber. „ 68,97 „ 7,04%	

Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (im ersten Moment), zitronengelb mit schwach grüner Fluoreszenz (1' bis mehrere Stunden unverändert). UV.-Spektrum vgl. Kurve E in Fig. 16.

Kristalle, die nach Smp., Mischprobe und Farbreaktion mit obigen identisch waren, wurden auch aus Quilengenin (Präparat H 39) erhalten.

Verkochungsversuch mit 50-proz. Essigsäure. 1 mg Quilengenon in 1 cm³ 50-proz. Essigsäure ½ Min. gekocht. Übliche Aufarbeitung und Kristallisation aus Aceton-Äther gab farblose Prismen, Smp. 228–230°, Mischprobe mit Ausgangsprodukt 228–236°.

Triformylpanstrosid. 500 mg trockenes Panstrosid in 10 cm³ abs. Pyridin gelöst. Bei 0° wurde unter H₂O-Ausschluss die 1 Std. vorher bereitete Mischung von 40 cm³ 98–100-proz. Ameisensäure und 16 cm³ Acetanhydrid zusetztropft, wobei nur sehr geringe Gasentwicklung eintrat. Dann wurde 12 Std. bei 22° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung

¹⁾ Die Smp. sind stark von der Kristallgröße und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig. Es ist daher sehr fraglich, ob es sich um verschiedene Formen handelt.

²⁾ Das Präparat war aschefrei, färbte sich aber bei der Trocknung etwas gelblich.

³⁾ Ausführung nach O. Wintersteiner & M. Moore, Am. Soc. **72**, 1928 (1950).

mit Chloroform gab 630 mg Rohprodukt. Aus Methanol 442 mg farblose Spiesse, Smp. 242–260°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab 369 mg vom Smp. 259–260°, $[\alpha]_D^{24} = +15,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,9989$ in Aceton).

10,05 mg Subst. zu $0,9989 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{24} = +0,158^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$.

3,429 mg Subst. gaben 7,525 mg CO_2 und 2,067 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_{14}$ (664,68) Ber. C 59,62 H 6,67% Gef. C 59,89 H 6,75%

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_{14}$ (662,67) Ber. „ 59,80 „ 6,39%

Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : rot (0'), blau (15' bis mehrere Std.). Beim Versuch, eine Probe an Al_2O_3 zu chromatographieren, war das Produkt auch mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat unter Zusatz von 2% Eisessig nicht eluierbar. An Mg-Silikat-Kieselgur liess es sich aber normal chromatographieren.

Verseifung. 42 mg Triformylpanstrosid in 6 cm^3 Methanol mit 42 mg KHCO_3 in $1,5 \text{ cm}^3$ Wasser versetzt und 51 Std. bei 20° stengelassen. Übliche Aufarbeitung (mit Chloroform) gab 37 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 34 mg Kristalle, Smp. 232–234°. Nach Misch-Smp. und Laufstrecke im Papierchromatogramm identisch mit authentischem Panstrosid.

Eine Verseifung kann bereits während der „Aufarbeitung“ erfolgen. 10 mg Triformylpanstrosid in 5 cm^3 Chloroform heiss gelöst, dreimal mit je 2 cm^3 2-n. H_2SO_4 , einmal mit 1 cm^3 H_2O , einmal mit 2 cm^3 2-n. Sodalösung und zweimal mit je 2 cm^3 Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft (Dauer 36'). Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 232–233°, nach Mischprobe identisch mit Panstrosid.

Dehydrierungsversuch. 50 mg Triformylpanstrosid vom Smp. 259–260° in 2 cm^3 Eisessig mit $0,2 \text{ cm}^3$ 2-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung versetzt und 3 Std. bei 23° stengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Dann mit 1 cm^3 Methanol versetzt und noch 15 Std. stengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 45 mg Rohprodukt, aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther 40 mg farblose Nadeln, Smp. 230–232°, nach Mischprobe identisch mit Panstrosid.

Diformyl-Sarverogenin. 100 mg Sarverogenin in 5 cm^3 abs. Pyridin mit 11 cm^3 Ameisensäure-Acetanhydrid wie oben umgesetzt. Die Aufarbeitung gab 126 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 73 mg zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 212–214°, $[\alpha]_D^{27} = +21,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,5902$ in Methanol).

16,00 mg Subst. zu $1,00615 \text{ cm}^3$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{27} = +0,347^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,308 mg Subst. gaben 9,910 mg CO_2 und 2,510 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_9$ (476,48) Ber. C 63,01 H 6,77% Gef. C 62,78 H 6,52%

Die Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 war gleich wie bei Sarverogenin. Das UV.-Absorptionsspektrum in Alkohol zeigte zwei Maxima bei $215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,26$ und bei $280 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,77$. Das Produkt war bei 20° gegen CrO_3 in Eisessig mehrere Stunden beständig.

Verseifung. 30 mg Diformyl-sarverogenin in 5 cm^3 Methanol mit 30 mg KHCO_3 in 1 cm^3 H_2O 50 Std. bei 20° stengelassen. Aufarbeitung wie oben gab 25 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 21 mg feine Nadeln, Smp. 229–231°. Nach Mischprobe und Papierchromatogramm identisch mit Sarverogenin.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung E. Thommen) (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg (A. P.), teils im Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, (Leitung Dr. H. Gysel) (Gy) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Beschaffung authentischer Samen von *Strophantus amboënsis* (Schinz) Engl. et Pax aus Südwest-Afrika wird beschrieben mit genauen Angaben der Standorte, ebenso die Beschaffung von Samen einer verwandten Form (Probe g) aus Süd-Angola, die aber vom typischen *S. amboënsis* etwas verschieden ist.

Die Samen von authentischem *S. amboënsis* gaben nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der darin enthaltenen Fermente die folgenden Glykoside (durchschnittliche Ausbeuten in Klammern): Sarverosid (0,01 %), Intermediosid (2,5 %), Inertosid (0,1 %), Leptosid (0,2 %), Ambosid (0,1 %), Ambostrosid (0,1 %), Substanz Nr. Heg. 13 (0,02 %), Panstrosid (0,8 %) und Quilengosid (0,002 %). Ferner wurden kleine Mengen der folgenden Genine erhalten, die aber wahrscheinlich erst während der Aufarbeitung durch vorzeitige Einwirkung von Säure entstanden sein dürften: „Genin H 15“, Sarverogenin, Sarmutogenon (nicht völlig sicher identifiziert) und Sarmentogenin.

Probe g) (aus Süd-Angola) enthielt als Hauptglykoside wieder Intermediosid (0,66 %) und Panstrosid (1,26 %). Von authentischem *S. amboënsis* unterschied sie sich hauptsächlich in den Nebenglykosiden. Inertosid und Leptosid wurden darin nicht aufgefunden, dafür erheblich mehr Sarverosid (0,09 %) und Quilengosid (0,06 %) sowie „Kristallisat Nr. 800“, das bisher im authentischen *S. amboënsis* nie aufgefunden wurde. Ganz ähnliche Resultate wie Probe g) gab die früher untersuchte Probe e) aus Süd-Angola, aus der noch eine Spur (0,009 %) Glykosid Nr. 856 isoliert werden konnte, das sehr schwer von Quilengosid zu unterscheiden ist. Ambosid und Ambostrosid sind neue Glykoside. Substanz Nr. Heg. 13 wurde in Spuren zuerst aus *S. intermedius* isoliert. Quilengosid ist der früher als Glykosid Nr. 795 bezeichnete Stoff, er enthält als Zuckerkomponente D-Diginose und liefert ein krist. Genin, das als Quilengenin bezeichnet wird. „Genin H 15“ erwies sich als Gemisch von Quilengenin mit einem weiteren Genin, das vielleicht mit dem Genin von Glykosid Nr. 856 identisch ist.

Die Isolierung von Sarmentogenin deutet darauf, dass in den Samen noch Sarmentogenin-D-Diginosid oder ein anderes leicht spaltbares Sarmentogenin-glykosid enthalten sein dürfte, dessen Isolierung bisher nicht gelang.

Der wahre Gehalt der Samen an den schwer isolierbaren Glykosiden (Inertosid, Leptosid, Ambosid, Ambostrosid, Substanz Nr. Heg. 13 und Quilengosid) dürfte merklich höher sein als die Ausbeuten an reinen Kristallen.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.
