

N-Carbobenzoxy-DL-serin-benzylamid (XIII): 412 mg (0,001 Mol) N-Carbobenzoxy-O-tetrahydro-pyran-yl-DL-serin-benzylamid (XIIa) wurden in einem Gemisch von 1 ml Äthanol und 1 ml 2-n. Salzsäure 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Kühlen schieden sich Kristalle aus, die nach Zugabe von 1 ml Wasser abfiltriert wurden: 315 mg (96%), Smp. 138–139°. Nach Umkristallisieren aus Aceton-Äther: Smp. 139–140°.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$  Ber. C 65,84 H 6,14 N 8,53% Gef. C 65,67 H 6,41 N 8,62%

Aus 412 mg XIIb wurden unter gleichen Bedingungen 316 mg Kristalle vom Smp. 138–139° erhalten, die bei der Mischprobe mit obigem Material keine Depression zeigten.

Die Elementaranalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. H. Gysel ausgeführt.

#### SUMMARY.

Whereas the usefulness of the tetrahydro-pyran-yl residue for the activation of esters is rather limited, it is of definite value for the temporary etherification of the hydroxyl groups of tyrosine and serine derivatives. The stability of tetrahydro-pyran-yl ethers towards alkali and the rapid hydrolysis by acids permit a great variety of transformations of these amino acid derivatives. The only disadvantage adherent to the use of the tetrahydro-pyran-yl group is the introduction of a new asymmetric center.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel  
Pharmazeutische Abteilung.

## 8. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus amboënsis* (*Schinz*) *Engl. et Pax.*

2. Mitteilung<sup>1</sup>).

Glykoside und Aglykone, 157. Mitteilung<sup>2</sup>)

von **O. Schindler.**

(22. XI. 55.)

Über die Analyse von zwei Samenproben von *Strophanthus amboënsis* aus SW-Afrika ist kürzlich berichtet worden<sup>1</sup>). Hier wird die Analyse der dort (S. 1499) erwähnten Probe C (von W. S. und A. F. Triebner im Nov. 1950 auf den Brandbergen gesammelt) beschrieben. — Die Arbeit hatte u. a. den Zweck, eine grössere Menge Ambosid zu isolieren, um eine Konstitutionsermittlung des Sarmutogenins durch Abbau durchführen zu können. Dazu wurden 1,2 kg Samen nach der früher beschriebenen Methode (mit Fermentierung)

<sup>1</sup>) 1. Mitteilung: J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **37**, 1493 (1954).

<sup>2</sup>) 156. Mitteilung: O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **39**, 34 (1956).

extrahiert. Die relativ grosse Materialmenge und die bereits vorliegenden Erfahrungen ermöglichten eine besonders sorgfältige Trennung und die Auffindung von zwei für *S. amboënsis* neuen Glykosiden, sowie eines vielleicht neuen Aglykon-acetates.

Gang der Isolierung<sup>3)</sup>. Die 1,2 kg Samen lieferten:

335,1 g (28,0%) Pe-Extr. (fettes Öl),

104,8 g (8,69%) Chf-Extr.<sup>4)</sup>,

6,86 g (0,57%) Chf-Alk-(2:1)-Extr.

Es wurde nur der Chf-Extr. untersucht, unter Kontrolle durch Papierchromatographie. Der rohe Extr. zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 1 in Fig. 1) 9 Flecke. Wie sich bei der präparativen Trennung zeigte, enthielt aber der dritte, langgezogene Fleck mindestens fünf Stoffe (C, D, E, F u. G.)<sup>5)</sup> und der sechste Fleck zwei Stoffe (K u. L). Es waren somit mindestens 14 *Kedde*-positive Stoffe anwesend. Tab. 1 zeigt die relativen Laufstrecken im Papierchromatogramm, sowie die Zuordnung, wie sie sich bei der Untersuchung ergab.

**Tabelle 1.**

Übersicht der im Chf-Extr. papierchromatographisch nachgewiesenen Stoffe.

	Relative Laufstrecke <sup>a)</sup> im Papierchromatogramm			
	R <sub>I</sub> <sup>b)</sup>	R <sub>L</sub> <sup>c)</sup>	R <sub>P</sub> <sup>d)</sup>	R <sub>A</sub> <sup>e)</sup>
A = Sarverosid . . . . .	1,82			
B = Intermediosid . . . . .	1			
C = Inertosid . . . . .	0,65	1,24		
D = Leptosid . . . . .	0,52	1		
E = Ambosid . . . . .	0,45	0,92		
F = Unbekannter Stoff . . . . .	0,45	1,15		
G = Kwangosid . . . . .	0,45	0,90		
H = Panstrosid . . . . .		0,25	1	
J = Unbekannter Stoff . . . . .		0,12	0,57	
K = Arriagosid . . . . .		0,02	0,36	
L = Gossweilosid . . . . .			0,36	
M = Wallosid . . . . .			0,245	
N = Ambostrosid . . . . .			0,17	1
O = OS. 399 . . . . .			0,085	0,5

a) Relative Laufstrecke = Gefundene Laufstrecke der Substanz : Laufstrecke von Vergleichssubstanz in demselben Chromatogramm.  
b) Bezogen auf Intermediosid im System Fmd:Be-Chf-(5:7)<sup>f)</sup>, Dauer 14—16 Std.  
c) Bezogen auf Leptosid im System wie R<sub>I</sub><sup>b)</sup>.  
d) Bezogen auf Panstrosid im System Fmd:Chf<sup>f)</sup>, Dauer 14—16 Std.  
e) Bezogen auf Ambostrosid im System Fmd:Chf<sup>f)</sup>, Dauer 24 Std.  
f) Abkürzungen der Lösungsmittel vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

<sup>3)</sup> Abkürzungen vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

<sup>4)</sup> Auf eine Ausschüttelung mit Äther wurde verzichtet. Der Chf-Extr. entspricht somit der Summe von Ae- und Chf-Extr. früherer Versuche.

<sup>5)</sup> In reinem Zustand lassen sich C u. D auf Papier gut trennen.

Der gesamte Chf-Extr. (104,8 g) wurde in 3 Portionen zuerst an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, wobei sich insgesamt 22,1 g Intermediosid, 7,2 g Panstrosid und 0,94 g Ambostrosid in reiner Form abtrennen liessen. Alle Mischfraktionen, Mutterlaugen und amorphen Anteile wurden vereinigt (58,4 g) und auf einer grossen Säule mit 21 kg Kieselgur-Wasser durch Verteilungschromatographie in 123 Fraktionen aufgetrennt. (Vgl. Tab. 4, Exp. Teil.) Aus diesen liessen sich die folgenden Kristallisate erhalten. 0,767 g (1,32%) Sarverosid<sup>6</sup>), 8,948 g (15,4%) Intermediosid<sup>7</sup>), 1,31 g (2,25%) Inertrosid<sup>8</sup>), 0,062 g (0,106%) Leptosid<sup>8</sup>), 1,651 g (2,83%) rohes Ambosid<sup>9</sup>), das wahrscheinlich noch eine kleine Menge eines unbekanntes Glykosids F enthielt (siehe unten), 0,583 g (0,99%) Kwangosid<sup>10</sup>), 1,455 g (2,50%) Panstrosid<sup>11</sup>), das nach Papierchromatographie noch etwas eines unbekanntes Glykosids J enthielt, das bisher nicht rein isoliert wurde, 0,940 g (1,61%) Ambostrosid<sup>1</sup>) und 0,115 g (0,198%) Glykosid Nr. OS. 399. Durch Papierchromatographie liess sich ferner in den Fraktionen 91–92 etwas Wallosid<sup>12</sup>) und in den Fraktionen 93–96 etwas Arriagosid<sup>12</sup>) und Gossweilosid<sup>12</sup>) (vgl. Fig. 4) nachweisen. Diese Stoffe waren aber nur in Spuren anwesend und wurden hier nur als Mischkristallisate erhalten.

Es wurde noch ein Versuch unternommen, das Glykosid J zu isolieren, das im rohen Panstrosid enthalten war und sich von ihm durch Kristallisation nicht völlig trennen liess. Zu diesem Zweck wurden die Mutterlaugen der Fraktionen 75–90 an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Es liessen sich dabei noch ca. 15% Panstrosid abtrennen. Die amorphe Substanz aus den Mutterlaugen zeigte den H-Fleck des Panstrosids nur noch schwach, ausserdem waren Spuren des K-L-Fleckes von Wallosid, Arriagosid und Gossweilosid sichtbar, der J-Fleck<sup>13</sup>) war angereichert; es gelang aber bisher nicht, daraus Kristalle zu erhalten.

Für die Anwesenheit eines unbekanntes Glykosids F im rohen Ambosid spricht folgender Befund. Das krist. rohe Ambosid wurde mild hydrolysiert und lieferte wie früher krist. D-Diginose sowie krist. Sarmutogenin. Die amorphen Anteile aus den Mutterlaugen des Genins wurden acetyliert und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Dabei wurden neben weiteren Mengen 3,12-Di-O-acetyl-sarmutogenin noch ein krist. Acetylderivat (OS. 420) erhalten, das bisher mit keinem bekannten

<sup>6</sup>) A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 465 (1950).

<sup>7</sup>) J. P. Rosselet & A. Hunger, *Helv.* **34**, 1036 (1951).

<sup>8</sup>) H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 357 (1953).

<sup>9</sup>) H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 2204 (1954).

<sup>10</sup>) H. Lichti, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **39** (1956), im Druck.

<sup>11</sup>) J. P. Rosselet, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 2143 (1951).

<sup>12</sup>) H. Hegedüs & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1133 (1955).

<sup>13</sup>) Der J-Fleck zeigte eine andere Laufstrecke als Musarosid<sup>14</sup>).

<sup>14</sup>) R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 76 (1954).

Acetylgenin identifiziert werden konnte. Die Analyse passte auf die Formel  $C_{27}H_{36-38}O_7$  (etwas schlechter auf  $C_{25}H_{34}O_6$ ), was dem Diacetyl-derivat (evtl. Mono-acetyl-derivat) eines Genins der Formel  $C_{23}H_{32-34}O_5$  entspricht. Es zeigte Smp. 205–207°,  $[\alpha]_D^{25} = +5,1^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,15$  in Aceton). Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve OS. 420) zeigte nur ein Maximum (bei 217 m $\mu$ ), so dass der Stoff keine Ketogruppe enthalten dürfte. Der Stoff war gegen  $CrO_3$  in Eisessig, soweit feststellbar, mehrere Std. beständig<sup>15</sup>). Die Drehung entspricht derjenigen von 3,11-Di-O-acetyl-sarmentogenin<sup>16</sup>), die Eigenschaften und Farbreaktionen sind aber eindeutig verschieden. Der Stoff war auch eindeutig verschieden von 3-O-Acetyl-desarogenin (= 3-O-Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin)<sup>17</sup>), 3,12-Di-O-acetyl-leptogenin<sup>18</sup>), 3,12-Di-O-acetyl-sarmutogenin<sup>14</sup>), 3,12-Di-O-acetyl-digoxigenin<sup>19</sup>), 3-O-Acetyl-periplogenin<sup>20</sup>) und 3,16-Di-O-acetyl-gitoxigenin<sup>21</sup>).

Identifizierung und Charakterisierung der isolierten Stoffe. Sarverosid, Intermediosid, Inertosid, Leptosid und Ambosid stimmten in allen untersuchten Eigenschaften mit den früher publizierten Angaben überein. Auch das isolierte Panstrosid war nach Smp., Drehung und Farbreaktionen identisch mit authentischem Material. Nach Papierchromatogramm (Nr. 9 in Fig. 1) enthielten die hier isolierten Präparate aber kleine Mengen Glykosid J, das sich davon nicht völlig abtrennen liess. Das hier isolierte Ambostrosid war nach Smp., Farbreaktionen mit 84-proz.  $H_2SO_4$ , Reduktionsvermögen gegenüber Blautetrazolium und Papierchromatogramm (Fig. 2) identisch mit dem früher beschriebenen<sup>1</sup>) Präparat. Hingegen zeigte das jetzige Material eine andere spez. Drehung, nämlich  $[\alpha]_D^{25} = +22,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9894$  in Methanol) für das an  $Al_2O_3$  chromatographierte, bzw.  $[\alpha]_D^{25} = +24,0^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,88175$  in Methanol) für das aus der Verteilungschromatographie isolierte Präparat<sup>22</sup>).

Kwangosid<sup>10</sup>) (= Sarmentogenin- $\beta$ -D-diginosid) ist bisher noch nicht aus *S. amboënsis* isoliert worden, es wurde erst kürzlich erstmals aus *S. Vanderystii* erhalten<sup>10</sup>). Das hier isolierte Präparat war nach Smp., Mischung, Drehung und Papierchromatogramm (vgl. Fig. 3) identisch mit dem Präparat aus *S. Vanderystii* und lieferte bei der Hydrolyse dieselben Spaltstücke: Sarmentogenin und

<sup>15</sup>) Wegen Materialmangel musste für den Versuch unreines Material verwendet werden, das noch O-Diacetyl-sarmutogenin enthielt. Nach Umsatz mit  $CrO_3$  liessen sich O-Diacetyl-sarmutogenin und Nr. OS. 420 in Kristallen fassen.

<sup>16</sup>) *A. Katz*, *Helv.* **31**, 993 (1948).

<sup>17</sup>) *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 1560 (1952).

<sup>18</sup>) *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 98 (1955).

<sup>19</sup>) *S. Smith*, *J. chem. Soc.* **1930**, 508.

<sup>20</sup>) *A. Katz & T. Reichstein*, *Pharmac. Acta Helv.* **19**, 231 (1944).

<sup>21</sup>) *M. Cloëtta*, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **112**, 261 (1926).

<sup>22</sup>) Das alte Präparat zeigte jetzt  $[\alpha]_D^{25} = +23,2^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8649$  in Methanol), so dass der frühere Wert offenbar auf einem Bestimmungsfehler beruht.

D-Diginose. Hingegen war es nach dem UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve G in Fig. 6) nicht völlig rein und enthielt offenbar noch eine Spur einer bei ca. 290  $m\mu$  absorbierenden Verunreinigung. Das Acetylderivat konnte auch jetzt nicht kristallisiert werden. Herr Dr. K. K. Chen hatte die Freundlichkeit, das hier isolierte Kwangosid biologisch zu prüfen<sup>23</sup>). Er fand das geometrische Mittel der letalen Dosis (bei intravenöser Infusion, bestimmt an 10 Katzen) zu  $0,3276 \pm 0,0249$  mg/kg. Das Diginosid ist somit auch hier merklich schwächer toxisch als Sarmencymarin, was früher an einem analogen Glykosid-paar bereits beobachtet wurde<sup>24</sup>).

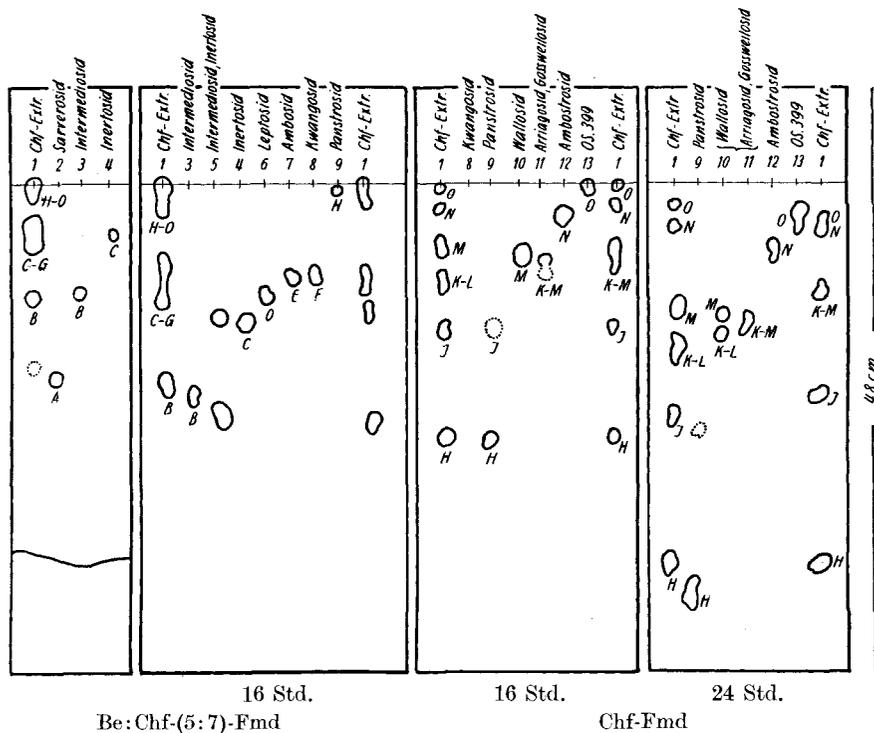


Fig. 1.

Glykosid OS. 399. Die Reinheit dieses nur in kleiner Menge isolierten Stoffes ist nicht völlig sicher. Das Präparat gab Analysenwerte, die am besten auf die Formel  $C_{31}H_{44-46}O_{11}$  mit einer Methoxylgruppe passten. Im UV. (vgl. Kurve O in Fig. 6) zeigte es starke Endabsorption, die das Maximum des Butenolidringes verdeckte und ausserdem noch ein Maximum bei 320  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,95$  (ber. auf obige Formel). Ein ähnliches Maximum zeigte Acetylambostrosid<sup>1</sup>).

<sup>23</sup>) Wir möchten auch hier Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis, unseren besten Dank für die Überlassung seiner Resultate aussprechen.

<sup>24</sup>) K. K. Chen & F. G. Henderson, J. Pharmacol. & exper. Therap. **111**, 365 (1954).

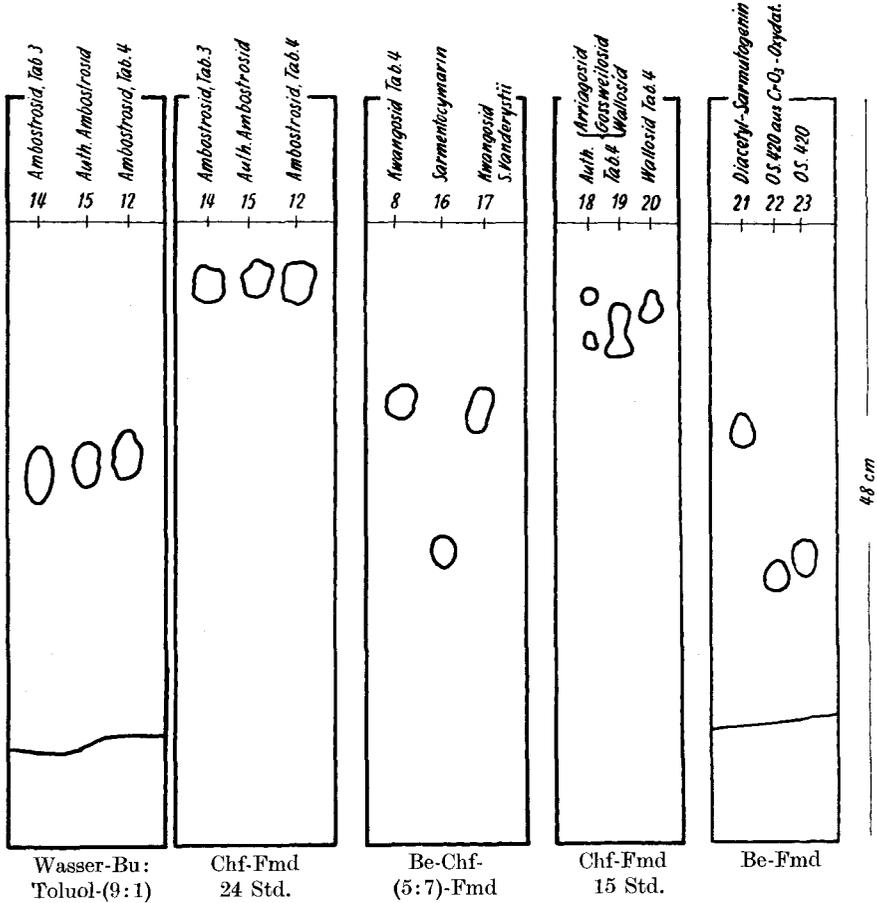


Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 1—5.

- 1) 0,40 mg Chf-Extr.
- 2) 0,03 mg Sarverosid aus Fraktionen 4—8, Tab. 4.
- 3) 0,03 mg Intermediosid aus Fraktionen 1—6, Tab. 3.
- 4) 0,03 mg Inertosid aus Fraktionen 26—31, Tab. 4.
- 5) 0,05 mg Gemisch von Intermediosid und Inertosid aus Fraktionen 24—25, Tab. 4.
- 6) 0,03 mg Leptosid aus Fraktionen 41—45, Tab. 4.
- 7) 0,03 mg Ambosid aus Fraktionen 48—50, Tab. 4.
- 8) 0,03 mg Kwangosid aus Fraktionen 64—66, Tab. 4.
- 9) 0,03 mg Panstrosid aus Fraktionen 75—90, Tab. 4.
- 10) 0,03 mg „Kristallisat Nr. 800“ aus Fraktion 96, Tab. 4.
- 11) 0,03 mg „Kristallisat Nr. 800“ aus Fraktionen 97—100, Tab. 4.
- 12) 0,03 mg Amboistrosid aus Fraktionen 108—117, Tab. 4.
- 13) 0,03 mg Subst. OS. 399 aus Fraktionen 118—120, Tab. 4.
- 14) 0,03 mg Amboistrosid aus Fraktionen 18—20, Tab. 3.
- 15) 0,03 mg Authentisches Amboistrosid aus *S. amboënsis* (Probe d).
- 16) 0,03 mg Sarmenticymarin.

- 17) 0,03 mg Kwangosid aus *S. Vanderystii*.  
 18) 0,05 mg Gemisch von Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid aus *S. intermedius*.  
 19) 0,03 mg Gemisch von Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid, Smp. 190–200° aus Fraktion 94, Tab. 4.  
 20) 0,03 mg Rohes Wallosid, Smp. 220–235° aus Fraktion 100, Tab. 4.  
 21) 0,03 mg 3,12-O-Diacetyl-sarmutogenin.  
 22) 0,03 mg OS. 420, Smp. 205–207° aus CrO<sub>3</sub>-Dehydrierungsversuch.  
 23) 0,03 mg OS. 420.

Die Lösungsmittelsysteme, sowie die Laufzeiten sind unter den einzelnen Fig. angegeben, Temperatur 15° ± 3°, *Whatman*-Papier Nr. 1.

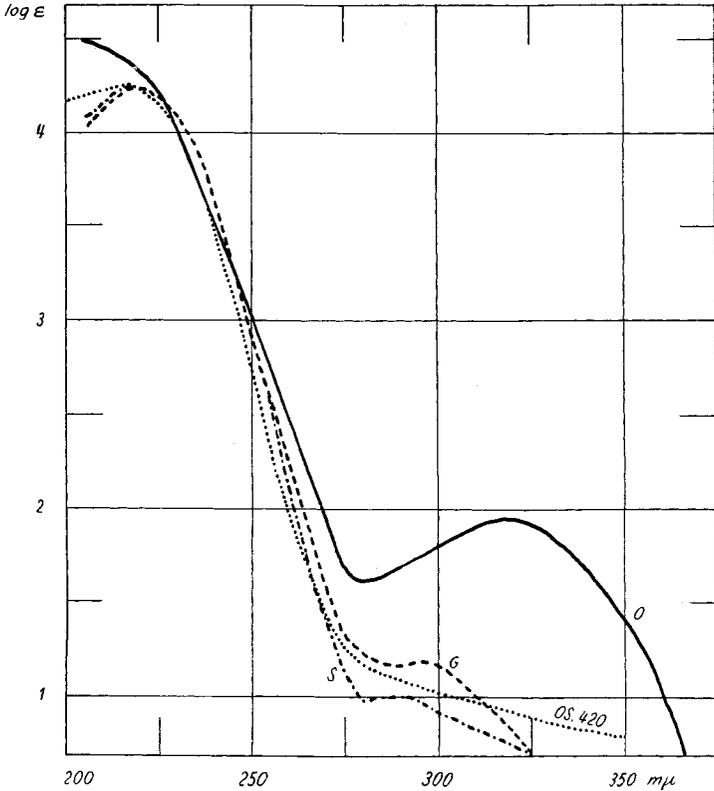


Fig. 6.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol<sup>28)</sup>.

- Kurve G = Kwangosid aus Fr. 64–66, Tab. 4.  
 Maxima bei 218 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,24, und bei ca. 295 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 1,18. Ber. auf C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> = 534,67.  
 Kurve S = Sarmutogenin aus Hydrolyse von Kwangosid.  
 Maxima bei 217 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,24, und bei 288 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 1,00. Ber. auf C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> = 390,48.  
 Kurve O = Glykosid Nr. OS. 399. Maximum bei 320 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 1,95. Ber. auf C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>11</sub> = 594,68.  
 Kurve OS. 420 = Subst. OS. 420. Maximum bei 217 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,26. Ber. auf C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> = 472,56.

<sup>28)</sup> Aufgenommen von Hrn. Dr. P. Zoller mit einem Unicam SP 500 Spektrophotometer.

OS. 399 zeigte beim Erwärmen mit alkalischer „Blautetrazolium“-Lösung<sup>25)</sup> das gleiche Reduktionsvermögen wie Ambostrosid<sup>1)</sup><sup>26)</sup>.

Ergebnis und Diskussion. In Tab. 2 sind die Ausbeuten an krist. isolierten Stoffen dieser Probe C zusammengestellt. Zum Vergleich sind darin auch die früher aus den Proben A u. D erhaltenen Ausbeuten eingesetzt.

**Tabelle 2.**  
Ausbeuten an krist. Stoffen in g und %.

Stoff	500 g Probe A	500 g Probe D	1,2 kg Probe C
Sarverosid . . . .	—	0,055; 0,011%	0,767; 0,064%
Intermediosid . .	16,99; 3,4%	10,16; 2,03%	31,1; 2,59%
Inertosid . . . .	0,314; 0,063%	0,558; 0,11%	1,31; 0,11%
Leptosid . . . .	1,793; 0,359%	0,626; 0,127%	0,062; 0,005%
Ambosid . . . .	0,892; 0,138%	0,188; 0,037%	1,651; 0,12%
Kwangosid . . . .	—	—	0,583; 0,05%
Panstrosid . . . .	5,515; 1,10%	3,012; 0,602%	11,3; 0,94%
Quilengosid . . .	—	0,012; 0,002%	—
Ambostrosid . . .	0,830; 0,166%	0,270; 0,053%	1,92; 0,16%
Subst. Nr. Heg. 13	0,044; 0,009%	—	—
„Genin H 15“ . .	0,031; 0,006%	0,190; 0,038%	—
Subst. OS. 399 . .	—	—	0,115; 0,01%
Sarverogenin . . .	—	0,121; 0,038%	—
Sarmutogenin (?) .	—	0,100; 0,020%	—
Sarmentogenin . .	—	0,132; 0,026%	—

Die Zusammensetzung der Probe C war somit der der früher untersuchten Proben A und D sehr ähnlich. Auffallend ist, dass viel weniger Leptosid gefunden wurde. Es ist aber zu berücksichtigen, dass Leptosid, Ambosid und Kwangosid in allen bisher untersuchten Systemen fast gleiche Laufstrecken zeigen und sich daher nur sehr unvollständig voneinander trennen lassen. Ausserdem war wenigstens in Probe C sehr wahrscheinlich noch ein weiteres Glykosid F enthalten, das ebenfalls eine fast gleiche Laufstrecke besass und die Trennung noch weiter erschwerte. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum Kwangosid aus den früheren Proben nicht isoliert wurde. Die Auffindung von Sarmentogenin in Probe D spricht stark dafür, dass wenigstens Probe D auch Kwangosid enthalten hatte, von dem ein Teil während der Extraktion vorzeitig hydrolysiert worden war.

<sup>25)</sup> W. J. Mader & R. R. Buch, *Anal. Chemistry* **24**, 666 (1952).

<sup>26)</sup> Im Unterschied zu früheren Befunden<sup>1)</sup> konnten wir beobachten, dass auch Panstrosid mit „Blautetrazolium“ nachweisbares Reduktionsvermögen besitzt. Mit Triphenyltetrazoliumchlorid lässt sich aus Sarverogenin unter den von Stoll und Mitarb.<sup>27)</sup> publizierten Bedingungen nach Acetylierung in schlechter Ausbeute Acetylflavogenin<sup>18)</sup> erhalten.

<sup>27)</sup> A. Stoll, D. Stauffacher & E. Seebeck, *Helv.* **36**, 2027 (1953).

Ich danke Herrn Prof. *T. Reichstein* bestens für die Überlassung der wertvollen Droge sowie für seine Anleitung und Hilfe. Die eifrige und geschickte Hilfe von Herrn *R. Bloch* hat diese Arbeit sehr gefördert.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca.  $\pm 2^\circ$ , darüber ca.  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60–70° getrocknet; zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über  $P_2O_5$  mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther-(1:3) oder Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der *Keller-Kiliani*-Reaktion<sup>29)</sup>, der Prüfung auf Zucker<sup>30)</sup>, der *Raymond*- bzw. *Kedde*-Reaktion nach Literaturangaben<sup>31)</sup><sup>32)</sup>.  $Al_2O_3$  wurde nach früherer Angabe<sup>33)</sup> ohne Verwendung von Säure vom Alkali befreit, aber bei 185° reaktiviert. Die Chromatogramme wurden nach dem Durchlaufverfahren<sup>34)</sup>, die Verteilungschromatographie<sup>8)</sup> und die Papierchromatographien<sup>31)</sup><sup>32)</sup> genau wie früher beschrieben durchgeführt. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = entsäuertes Formamid<sup>31)</sup>, Me = Methanol, Pe = Petroläther. Die Verhältniszahlen in Klammern bedeuten jeweils Volum-Verhältnisse. Die Symbole  $R_1$  etc. bei Papierchromatogrammen vgl. bei Tab. 1.

Durchschnittliche Maße der Samen: Länge 13,6 mm, Breite 2,8 mm, Dicke 1,88 mm, Gewicht 30,8 mg. Farbe hellgraubraun, dicht behaart.

Extraktion (ausgeführt im Okt. 1954). 1,2 kg Samen wurden nach früher beschriebener Vorschrift<sup>35)</sup> extrahiert, wobei jedoch die mit  $Pb(OH)_2$  gereinigte und eingengte wässrige Lösung nicht mit Ae, sondern direkt mit Chf ausgeschüttelt wurde. Erhalten wurden: 335,1 g (28,0%) Pe-Extr. (fettes Öl, verworfen); 104,8 g (8,69%) Chf-Extr.; 6,86 g (0,57%) Chf-Alk-(2:1)-Extr. (nicht untersucht).

Die verbleibende wässrige Phase wurde verworfen.

Vortrennung an  $Al_2O_3$ . Die 104,8 g Chf-Extr. wurden in 2 Portionen an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Wir beschreiben hier die Trennung von 50 g an 1 kg  $Al_2O_3$ . Für jede Fraktion dienten je 2000 cm<sup>3</sup> der in Tab. 3 genannten Lösungsmittel.

Die analoge Chromatographie der verbleibenden 54,8 g gab 12,348 g Intermediosid vom Smp. 202–205°, 3,998 g Panstrosid vom Smp. 232–236° und 0,283 g Ambostrosid vom Smp. 209–227°.

Die vereinigten Kristalle von Intermediosid wurden in Chf gelöst, filtriert, im Vakuum eingedampft und aus Me-Ae kristallisiert. Erhalten wurden 22,1 g Intermediosid, Smp. 204–206°.

Die vereinigten Kristalle von Panstrosid wurden in Me gelöst, filtriert, im Vakuum eingengt und durch Zusatz von Ae kristallisiert. Erhalten wurden 7,2 g Panstrosid, Smp. 240–246°.

Das Ambrostrosid gab analog aus Me-Ae 0,940 g reine Kristalle, Smp. 225–235°.

Die mit Gemisch unter Zusatz von 5% Eisessig erhaltenen Eluate wurden vereinigt, in 150 cm<sup>3</sup> Chf-Alk-(2:1) gelöst, dreimal mit wenig 2-n. Sodalösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Die wässrigen Lösungen wurden nochmals mit je 50 cm<sup>3</sup> Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die über  $Na_2SO_4$  getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 6,23 g Rückstand.

<sup>29)</sup> *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

<sup>30)</sup> *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1750 (1951).

<sup>31)</sup> *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951).

<sup>32)</sup> *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 680 (1954).

<sup>33)</sup> *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 1287, S. 1292, Fussnote 2 (1944).

<sup>34)</sup> *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, *Disc. Transact. Faraday Soc.* **7**, 305 (1949).

<sup>35)</sup> *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

Tabelle 3.

Trennung von 50 g Chf-Extr. an 1 kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in g roh	Kristalle aus Me-Ae		
			Smp.	Menge in g	Art
1–6	Be-Chf-(1:1) . . . . .	18,61	202–204 <sup>0</sup>	} 13,23	Intermediosid
7–8	Be-Chf-(2:8) . . . . .	2,719	204–207 <sup>0</sup>		
9–10	Chf . . . . .	7,725	153–159 <sup>0</sup>	} 3,64	Gemisch
11–12	Chf . . . . .	2,460	234–241 <sup>0</sup>		
13	Chf-Me-(98:2) . . . . .	6,376	237–244 <sup>0</sup>		
14–17	Chf-Me-(98:2) . . . . .	5,176	159–162 <sup>0</sup>	} 0,883	Gemisch
18–20	Chf-Me-(94:6) . . . . .	4,468	211–220 <sup>0</sup>		
21	Gemisch <sup>a)</sup> + 5% Eisessig .	3,80	amorph	—	Ambostrosid
Total . . .		51,334			

<sup>a)</sup> Gemisch gleicher Teile Chf, Me und Äthylacetat.

Die obigen 6,23 g wurden mit allen Gemischen und Mutterlaugen der obigen 3 Kristallite vereinigt. Gewicht nach Trocknung im Vakuum 58,4 g. Papierchromatogramm gleich wie Nr. 1 in Fig. 1.

Verteilungschromatographie. Nach Entnahme einer Probe von 0,1 g für Papierchromatogr. etc. wurde der Rest (58,3 g) auf einer grossen Säule (Röhre von 12,3 cm Durchmesser, 3,1 m Länge und 2,4 m wirksamer Säulenhöhe) an 21 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) durch Verteilungschromatographie in 123 Fraktionen aufgetrennt; Durchlaufgeschwindigkeit 500 cm<sup>3</sup> pro Std., Temp. 15<sup>0</sup> ± 3<sup>0</sup>. Es wurden die in Tab. 4 verzeichneten Fraktionen abgetrennt.

Die Fraktionen 1–3 gaben mit *Kedde*-Reagens keine Färbung (nicht untersucht).

Die Fraktionen 4–8 wurden in 100 cm<sup>3</sup> 85-proz. Me gelöst und dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Pe ausgeschüttelt. Die Pe-Lösungen wurden noch dreimal mit je 50 cm<sup>3</sup> 85-proz. Me nachgewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1,56 g) gab mit *Kedde*-Reagens keine Färbung (fettes Öl etc., verworfen). Die vereinigten Me-Wasser-Lösungen wurden im Vakuum von Me befreit und der wässrige Rückstand viermal mit Chf ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 2,49 g Rückstand. Aus Me-Ae 660 mg Sarverosid, in farblosen Nadeln, Smp. 127–130<sup>0</sup>, R<sub>I</sub> = 1,84. Aus der Mutterlauge noch weitere 107 mg, Smp. 120–124<sup>0</sup>, R<sub>I</sub> = 1,76 u. 0,97 (schwach).

Die Fraktionen 9–23 gaben aus An-Ae 8,948 g rohes Intermediosid.

Die Fraktionen 24–25 lieferten Gemische (nicht getrennt).

Die Fraktionen 26–31 gaben aus Me-Ae 1,31 g Inertosid.

Die Fraktionen 32–40 gaben Gemische (nicht getrennt).

Die Fraktionen 41–45 gaben aus An-Ae 62 mg reines Leptosid.

Die Fraktionen 46–47 gaben Gemische (nicht getrennt).

Die folgenden Fraktionen 48–72 enthielten vorwiegend Stoffe, die sich im Papierchromatogramm kaum unterscheiden lassen. Es wurden daher ausser den Smp. jeweils auch die Drehungen bestimmt. Die Fraktionen 48–60 lieferten aus Chf Kristalle, deren physikal. Eigenschaften gut mit Ambosid übereinstimmten und damit keine Smp.-Depression gaben. Trotzdem scheinen sie eine kleine Menge eines unbekanntes Glykosids F beigemischt enthalten zu haben. Dies folgt aus dem Ergebnis der Hydrolyse der Kristalle aus Fr. 52–56 (siehe unten).

Tabelle 4. Verteilungschromatographie von 58,3 g Glykosidgemisch.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel		Eindampfdruckstand				Identifiziert als
	Art	Menge in Litern	roh		Kristalle		
			Menge in mg	Papierchromatogramm In Klammern schwache Flecke	Menge in mg	Smp.	
1-3	Be	16,2	1886	<i>Kedde</i> -negativ	amorph	—	—
4-8	"	34,3	4084	R <sub>1</sub> = 1,82	"	204-206°	Sarverosid
9-15	"	37,8	13823	" = 1,028	8743	185-194°	Intermediosid
16-23	"	37,7	2952	" = 1,09 (0,546)	205	133-152°	Gemisch
24-25	"	10,8	833	" = 1,09, 0,546	264	158-162°	Inertosid
26-31	"	27,0	2776	" = 0,56 (1,02)	1310	—	Gemisch
32-40	"	48,6	4105	" = 0,419, 0,542	62	199-203°	Leptosid
41-45	"	24,3	977	" = 0,395 (0,518)	amorph	—	Gemisch
46-47	"	10,8	428	" = 0,395, 0,508	170	196-200° (Chf)	Ambosid + F?
48-51	"	21,6	1150	R <sub>1</sub> = (0,51), 0,975	465	190-192° (Chf)	" + F?
52-53	"	10,8	958	" = (0,51), 0,935	700	192-195° (Chf)	" + F?
54-56	Be-Chf(4:1)	9,75	1761	" = 0,925, (1,19)	316	172-176° (Chf)	" + F?
57-60	" (4:1)	9,4	1977	" = 0,895, (1,19)	51	168-170°	F?
61	" (4:1)	2,35	373	" = 1,145	75	204-211°	F?
62-63	" (4:1)	4,7	629	" = 1,175	412	210-215°	Kwangosid
64-66	" (4:1)	11,75	1133	" = 1,16	171	—	"
67-72	" (4:1)	28,2	819	" = 0,92	1455	230-242°	Gemisch
73-74	" (4:1)	8,6	340	" = 0,875, 0,25	amorph	—	"
75-90	Chf	56,25	17495	R <sub>P</sub> = 0,63, 1,00, 1,71	140	158-170°	Panostrosid + J
91-92	"	9,21	335	" = 0,59, 0,32, 0,015	65	190-200°	Gemisch
93-96	"	18,4	1604	" = 0,29, 0,015	176	220-230°	"
97-100	"	18,4	848	" = 0,298, 0,079	amorph	—	"
101-107	"	31,7	1528	" = 0,079, 0,36	940	233-242°	Ambostrosid
108-113	"	27,0	1009	" = 0,105	115	234-245°	OS. 399
114-117	Chf-Bu(85:15)	20,58	2390	" = 0,099	amorph	—	—
118-120	" (85:15)	14,49	703	R <sub>A</sub> = 0,47	—	—	—
121-123	" (85:15)	16,34	232	" = 0,48	—	—	—
Total		567,02	67148 <sup>a)</sup>				

<sup>a)</sup> Dieser Unterschied gegenüber der aufgetragenen Menge beruht z. T. darauf, dass die einzelnen Fraktionen nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden; z. T. war das Dichtungsmittel (Thiokol) der einzelnen Rohrsegmente in den verwendeten Lösungsmitteln nicht vollkommen unlöslich.

Die Fraktionen 61—63 gaben aus Chf 126 mg flache Nadeln, Smp. 168—172°, die nach dem Umkristallisieren aus An-Ae bei 192—196° schmolzen;  $[\alpha]_D^{26} = +15,71 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,2091$  in Me)<sup>36</sup>).

Die Fraktionen 64—72 lieferten aus An-Ae 593 mg rohes Kwangosid.

Die Fraktionen 73—74 enthielten nach Papierchromatogramm Gemische von Kwangosid und Panstrosid.

Die Fraktionen 75—90 gaben aus Me-Ae 1,455 g krist. Panstrosid, das nach Papierchromatogramm noch etwas J enthielt. Von den Mutterlaugen (16,04 g) wurden 8,5 g an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert (siehe unten).

Die Fraktionen 91—92 waren Gemische, die nach Papierchromatogramm noch J und etwas Wallosid enthielten. Sie wurden nicht getrennt.

Die Fraktionen 93—96 enthielten nach Papierchromatogramm u. a. etwas Arriagosid und Gossweilosid, deren Trennung hier nicht versucht wurde. Dieselben zwei Stoffe waren auch in den Fraktionen 97—107 enthalten, daneben bereits etwas Ambostrosid (N).

Aus den Fraktionen 108—117 liessen sich 0,94 g reines Ambostrosid kristallisieren.

Die Fraktionen 118—120 gaben aus Me-Ae 115 mg Glykosid OS. 399.

Die Fraktionen 121—123 enthielten nach Papierchromatogramm ebenfalls noch OS. 399, kristallisierten aber nicht.

Chromatographie von 8,5 g Rückstand der Panstrosid-Mutterlaugen aus Fr. 75—90 an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die 8,5 g wurden an 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 800 cm<sup>3</sup> der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Tabelle 5.

Chromatographie von 8,5 g aus Panstrosid-Mutterlaugen an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		roh		Kristalle	
		Menge in mg	Papierchromatogramm R <sub>P</sub>	Menge in g	Smp.
1—3	Be-Chf-(1:1) . .	470	<i>Kedde</i> negativ	amorph	
4	Be-Chf-(2:8) . .	92	<i>Kedde</i> negativ	amorph	
5—9	Be-Chf-(2:8) . .	2341	0,975, 0,57, (0,335)	1,281	241—245°
10—11	Chf. . . . .	991	0,94, 0,535, 0,338		
12—13	Chf. . . . .	594	0,195, 0,60		
14—17	Chf-Me-(99:1) .	2035	0,65, 0,60		
18—21	Chf-Me-(90:10)	2485	0,285		
22—23	Gemisch <sup>a</sup> ) + 5% Eisessig .	81	0,285		

<sup>a</sup>) Gemisch gleicher Teile Chf, Me und Äthylacetat.

Die Fraktionen 1—4 waren amorph.

Die Fraktionen 5—11 gaben aus Me-Ae 1,281 g krist. Panstrosid, das aber im Papierchromatogramm noch schwach den J-Fleck (R<sub>P</sub> = 0,65) zeigte. Umkristallisieren aus Me-An-Ae gab 899 mg, Smp. 241—245° mit R<sub>P</sub> = 1,06 und schwachem Fleck mit R<sub>P</sub> = 0,605. Die Mutterlauge gab aus Me-Ae noch 120 mg Kristalle, Smp. 221—230°, Papierchromatogramm gleich wie Spitzenfraktion.

Die Fraktionen 12—23 waren amorph und wurden nicht weiter untersucht.

Die Mutterlaugen der Fr. 5—9 zeigten im Papierchromatogramm hauptsächlich den J-Fleck mit R<sub>P</sub> = 0,57 und zwei schwache Flecke mit R<sub>P</sub> = 0,975 und 0,335. Es konnten aber daraus bisher keine Kristalle erhalten werden.

<sup>36</sup>) Diese Kristalle, Subst. F., die evtl. ein neues Glykosid darstellen, sollen später untersucht werden.

Hydrolyse von Ambosid aus den Fr. 52–56 von Tab. 4. a) *Kristalle aus Fr. 52–53*<sup>37)</sup>, 465 mg krist. Ambosid vom Smp. 196–198° aus Fr. 52–53 wurden in 4 cm<sup>3</sup> Me gelöst mit 4 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach früherer Vorschrift<sup>38)</sup> hydrolysiert und gaben 344 mg rohes Genin und 109 mg Zuckersirup. Letzterer lieferte aus abs. Ae-Pentan (Impfen) 97 mg krist. Diginose, Smp. 88–90°, Mischprobe ebenso. Das rohe Genin gab aus Me mit wenig Ae 241 mg krist. Sarmutogenin in farblosen Nadeln, Smp. 257–261°, Mischprobe ebenso.

223 mg krist. Sarmutogenin, Smp. 257–261° aus obigem Versuch wurden in 5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 3 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 36 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 226 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae 178 mg krist. 3,12-Di-O-acetylsarmutogenin vom Smp. 252–256°, das mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine Färbung gab. Verarbeitung des Mutterlaugenrückstandes (48 mg) siehe unten.

Die 96 mg nicht kristallisierbares Genin wurden analog acetyliert. Das acetylierte Rohprodukt (93 mg) kristallisierte nicht und diente zur Chromatographie (siehe unten).

b) *Kristalle aus Fr. 54–56*. 657 mg krist. Ambosid vom Smp. 192–195° aus den Fr. 54–56 wurden wie oben hydrolysiert und lieferten 387 mg krist. Genin, Smp. 260–266° und 52 mg amorphe Mutterlaugenrückstände.

376 mg des krist. Genins wurden wie oben 20 Std. bei 23° acetyliert und gaben 425 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ae 368 mg Blättchen, Smp. 265–268°. Die Mutterlauge (57 mg) lieferte noch 12 mg Kristalle, Smp. 210–220°, die aber mit zur Chromatographie verwendet wurden.

Die 52 mg Mutterlaugenrückstände des Genins wurden ebenfalls acetyliert und gaben 57 mg neutrales Rohprodukt, das aus An-Ae 22 mg Kristalle vom Smp. 205–210° lieferte. Sie dienten zusammen mit der Mutterlauge zur Chromatographie.

Chromatographie der Mutterlaugenrückstände. Die zwischen 200–210° schmelzenden Kristalle und die nicht kristallisierten Rückstände der acetylierten Geneine aus beiden Versuchen wurden vereinigt und das Ganze (206 mg) an 6 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Auswaschen jeder Fraktion dienten je 20 cm<sup>3</sup> der in Tab. 6 genannten Lösungsmittel.

**Tabelle 6.**

Chromatographie der Mutterlaugenrückstände von Di-O-acetyl-sarmutogenin.

Frak- tions- Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Roh	Kristalle
		Menge in mg	Smp. aus An-Ae
1–4	Be . . . . .	41	amorph
5	Be-Chf-(8:2) . .	4	„
6–8	„ „ -(8:2) . .	68	200–204°
9–11	„ „ -(8:2) . .	41	196–228°
12–15	„ „ -(6:4) . .	23	254–258°
16–18	„ „ -(4:6) . .	11	239–243°
19	„ „ -(2:8) . .	5	236–240°
20–21	„ „ -(2:8) . .	6	amorph
22	Chf . . . . .	3	„
23	Äthylacetat . .	2	„
Total . . .		204	

<sup>37)</sup> Dieser Versuch wurde von Frau Dr. H. Kündig-Hegedüs ausgeführt.

<sup>38)</sup> S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. 32, 939 (1949).

Die Fraktionen 6–8 gaben aus An-Ae 32 mg rohes Acetat OS. 420.

Die Fraktionen 9–11 gaben aus An-Ae 29 mg Kristalle, Smp. 196–228°; durch Umkristallisieren aus An-Ae wurden 18 mg Nadeln, Smp. 198–215° erhalten, die für die Prüfung auf Beständigkeit gegen CrO<sub>3</sub> (vgl. unten) dienen.

Die Fraktionen 12–18 gaben aus An-Ae noch 13 mg 3,12-Di-O-acetyl-sarmitogenin.

#### Identifizierung und Charakterisierung der isolierten Stoffe.

**Sarverosid.** Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 127–130°,  $[\alpha]_D^{25} = +8,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,238$  in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material.

**Intermediosid.** Die Kristalle aus Fr. 9–15, Tab. 4, gaben aus An-Ae farblose Blättchen, Smp. 203–207°,  $[\alpha]_D^{25} = +23,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,253$  in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material.

**Inertosid.** Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 160–162°,  $[\alpha]_D^{25} = -39,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,107$  in Me). Nach Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit authentischem Material. Im Papierchromatogr. zeigte das Präparat neben dem Flecken des Inertosids noch einen sehr schwachen Fleck von Intermediosid.

**Leptosid.** Die aus Fr. 41–42, Tab. 4, erhaltenen Kristalle vom Smp. 208–217° gaben aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 164–170°,  $[\alpha]_D^{25} = +45,3^{\circ} \pm 1^{\circ}$  ( $c = 2,00$  in Me). Nach Farbreaktionen und Papierchromatogr. identisch mit Leptosid.

**Ambosid.** Aus Chf farblose Nadeln, Smp. 196–198°,  $[\alpha]_D^{25} = +29,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 0,99885$  in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktionen und Papierchromatogr. identisch mit authentischem Ambosid. Die Hydrolyse ist weiter oben beschrieben.

**Kwangosid** aus *S. amboënsis*. Zweimaliges Umkristallisieren aus Me-Ae gab farblose zugespitzte Klötze, Smp. 222–228°,  $[\alpha]_D^{25} = -5,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 0,973$  in Chf). Trocknung gab keinen Gew.-Verlust.

$C_{30}H_{46}O_8$	Ber. C 67,39	H 8,67	—OCH <sub>3</sub> 5,80%
(534,67)	Gef. „ 66,80	„ 8,51	„ 7,55% (OAB)

Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braun gelbstichig (0'), kastanienbraun (3'), braun mit Grüntich (22'), schmutzig grün (1–3 Std.), grau (5 Std.). Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: gelbbraun (0'), gelborange (3'), orange mit grünem Rand (22'), grasgrün (2–3 Std.), graublau (5 Std.). Somit praktisch gleich wie bei Sarmetocymarin. Kwangosid aus *S. Vanderystii* schmolz bei 232–237°, die Mischprobe bei 220–228°. Die zwei Präparate zeigten im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 3) gleiche Laufstrecken. Das hier isolierte Präparat enthielt nach UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve G, Fig. 6, Theoret. Teil) noch eine Verunreinigung. Die biologische Wirksamkeit vgl. Theoret. Teil. Das Acetylderivat kristallisierte bisher nicht.

**Hydrolyse.** 166 mg Kwangosid aus *S. amboënsis* wurden nach früherer Vorschrift<sup>38</sup>) hydrolysiert und gaben 125 mg rohes Genin (davon 90 mg direkt krist.) und 41 mg dest. Zuckersirup. Letzterer lieferte aus abs. Äther 33 mg krist. D-Diginose, Smp. 85–90°,  $[\alpha]_D^{24} = +88,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (nach 5');  $+63,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (nach 12 Std.) ( $c = 1,0858$  in Wasser). Das Genin gab aus Me-Chf-Ae Klötze, Smp. 221–230°,  $[\alpha]_D^{25} = +19,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,0029$  in Me), aus Me-Ae Prismen, Smp. 283–288° (opak bei 140°). UV.-Spektrum vgl. Theoret. Teil. Eine Probe (25 mg) wurde acetyliert und gab 33 mg Rohprodukt. Aus Me-Ae bei 0° 19 mg Kristalle, Smp. 150–165°,  $[\alpha]_D^{27} = +5,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 0,991$  in Chf). Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich. Eine weitere Probe (25 mg) wurde mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig dehydriert und gab 17 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ae 14,5 mg farblose Nadeln, Smp. 232–237°,  $[\alpha]_D^{24} = +16,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 0,953$  in Dioxan).

**Panstrosid.** Die Kristalle aus den Fr. 75–90 Tab. 4 gaben aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 236–242°,  $[\alpha]_D^{25} = +24,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,138$  in Me). Nach Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit authentischem Material. Diese Kristalle zeigten im Papier-

chromatogramm neben dem Panstrosid-Fleck noch schwach den J-Fleck ( $R_F = 0,53$ ). Ebenso verhielten sich die Kristalle aus Fr. 11–13 von Tab. 3.

Ambostrosid. Die Kristalle aus Fr. 18–20 von Tab. 3 gaben aus Me-Ae farblose Blättchen, Smp. 225–235°,  $[\alpha]_D^{25} = +22,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,989$  in Me). Die Kristalle aus Fr. 108–117, Tab. 4, gaben analog Kristalle, Smp. 233–242°,  $[\alpha]_D^{25} = +24,0^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,881$  in Me). Beide Präparate waren nach Mischprobe, Farbreaktionen und Papierchromatogramm identisch mit authentischem Material.

Glykosid Nr. OS. 399. Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 278–282°,  $[\alpha]_D^{24} = -47,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,172$  in Me). Trocknung zur Analyse gab keinen Gewichtsverlust.

$C_{30}H_{42}O_{11}$ (578,64)	Ber. C 62,11	H 7,32	—OCH <sub>3</sub>	5,33%
$C_{30}H_{40}O_{11}$ (576,62)	„ „ 62,49	„ 6,99	„	5,33%
$C_{31}H_{44}O_{11}$ (592,66)	„ „ 62,84	„ 7,48	„	5,24%
	Gef. „ 62,55	„ 7,27	„	5,47%

*Kedde*-Reaktion: positiv, *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, Zuckerprüfung: positiv, Reduktionsprobe mit Blautetrazolium (5' auf 70° erwärmt)<sup>39</sup>): positiv. Die Tetranitromethanprobe in Chf bestimmt war negativ; das Präparat ist darin aber sehr schwer löslich, weshalb der Entscheid mit Unsicherheit behaftet ist. Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: orange (0–2'), braun (7'), braun mit dunklen Tupfen (22'), gelbbraun (40'), gelbbraun-ocker (80'–7 Std.). Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: orange (0'), kastanienbraun (2'), dunkelbraun (7–20'), rotbraun 40'–7 Std.).

*Acetylierung*. 25 mg Kristalle vom Smp. 277–283° wurden in 0,7 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 46 Std. bei 25° stehengelassen. Die übliche Anfarbeitung gab 32 mg neutrales Rohprodukt, das bisher auch nach Impfen mit Acetylamboistrosid nicht kristallisierte.

Acetylderivat Nr. OS. 420. 32 mg rohe Kristalle (Fr. 6–8, Tab. 6) gaben aus An-Ae 18 mg farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 205–207°,  $[\alpha]_D^{25} = +5,1^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,15$  in An).

$C_{25}H_{34}O_6$ (430,52)	Ber. C 69,74	H 7,96%		
$C_{27}H_{38}O_7$ (474,57)	„ „ 68,33	„ 8,07%	Gef. C 68,24	H 7,88% (OAB)

*Kedde*-Reaktion: positiv, Tetranitromethan-Probe: negativ. Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: hellrosa (0'), gelb mit Violetstich u. braungelben Tupfen (2'), gelbbraun mit violetttem Rand (7'), weinrot braunstichig (15'), lila (20'), grau (30'), blaugrün (45'), hellgrün (80–105'), verblasst (2,5 Std.). Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: orange (0'), orange mit violetten Tupfen (2'), braunorange mit blauem Rand (7'), dunkelbraun (15'), graubraun (20'), dunkel blaugrün (30'), azurblau (45–105'), hellgrün (2½ Std.). Die Mischprobe mit Diacetyl-leptogenin vom Smp. 220–224° schmolz bei 194–220°. — Bei direktem Vergleich war das Präparat nach Farbreaktionen und Mischprobe auch sicher verschieden von 3,11-Di-O-acetyl-sarmentogenin, 3,12-Di-O-acetyl-digoxigenin und 3,16-Di-O-acetyl-gitoxigenin. Das UV.-Absorptionsspektrum ist im Theoret. Teil wiedergegeben. Dehydrierungsversuch mit CrO<sub>3</sub>: wegen Materialmangel musste für diesen Versuch teilweise unreines Material verwendet werden; es wurden dazu vereinigt: 5 mg reine Subst. OS. 420 (regeneriert aus der Lösung des UV.-Abs.-Spektrums); 18 mg, Smp. 198–215° aus Fraktionen 9–11 der Tab. 6 (dieses Material war nach Smp. nicht einheitlich und enthielt noch Di-O-acetylsarmentogenin): Diese 23 mg wurden in 2 cm<sup>3</sup> gegen CrO<sub>3</sub> beständigem Eisessig gelöst und mit 0,5 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach 2 Std. 10' war CrO<sub>3</sub> unverbraucht; es wurden 2,0 cm<sup>3</sup> Me zugesetzt und nach weitem 6 Std. bei 20° wie üblich aufgearbeitet. Das neutrale Rohprodukt, 22 mg, gab aus An-Ae 9 mg kleine Nadeln, Smp. 265–268°, Mischprobe mit 3,12-Di-O-acetyl-sarmentogenin ohne Depression. Die Mutterlauge gab aus An-Ae 3 mg Nadeln, Smp. 205–207°; Mischprobe mit OS. 420 ebenso, papierchromatographischer Vergleich siehe Fig. 5.

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor des Instituts (Leitung: E. Thommen) ausgeführt.

<sup>39</sup>) Ausführung analog wie bei Ambostrosid, Helv. 37, 1493 (1954).

### Zusammenfassung.

Es wird über die Analyse einer weiteren Samenprobe von *Strophanthus amboënsis* aus SW-Afrika berichtet. Nach Fermentierung wurden in Kristallen erhalten: Sarverosid 0,064%, Intermediosid 2,59%, Inertosid 0,11%, Leptosid 0,005%, Ambosid 0,12%, Kwangosid 0,049%, Panstrosid 0,94%, Ambostrosid 0,16% und ein neues Glykosid OS. 399 0,01%. Ein unbekannter Stoff J liess sich papierchromatographisch feststellen aber bisher nicht rein isolieren. Der Stoff kristallisiert teilweise mit Panstrosid. Ein weiterer unbekannter Stoff F, der teilweise mit Ambosid kristallisiert, wurde indirekt nachgewiesen. Nach milder Hydrolyse und Acetylierung des Geningemisches wurde ein unbekanntes acetyliertes Genin OS. 420 isoliert. Kwangosid dürfte auch in den anderen Samenproben aus SW-Afrika enthalten gewesen sein. Es ist schwer von Leptosid und Ambosid zu trennen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

## 9. Verbrennungsmethode für flüchtige organische Verbindungen zur Isotopenanalyse des Kohlenstoffs

von P. Baertschi und M. Thürkauf.

(29. XI. 55.)

Durch die im folgenden beschriebene Verbrennungsmethode lässt sich der Kohlenstoff vieler flüchtiger organischer Verbindungen, im speziellen von Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, auf einfache und quantitative Weise in Bariumcarbonat überführen. Die organische Substanz wird hiezu in einem abgeschlossenen Kolben mit vorgelegter Barytlösung im Sauerstoffüberschuss an einem Hochspannungsfunken verbrannt. Die Bestimmung von  $^{14}\text{C}$  erfolgt durch Aktivitätsmessung am ausgeschiedenen Bariumcarbonat; für die massenspektrometrische Messung der relativen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$  wird Kohlendioxyd verwendet, das aus dem Bariumcarbonat durch wasserfreie Phosphorsäure entwickelt wird.

Die in Fig. 1 dargestellte Anordnung erlaubt eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz, sowie die quantitative Absorption des dabei gebildeten Kohlendioxyds. Es lassen sich somit alle Ungenauigkeiten in der Isotopenanalyse, welche durch Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei unvollständiger Verbrennung und Absorption auftreten können, vermeiden.