

Zusammenfassung

1. Das früher dargestellte 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol wurde auf abgeändertem Wege nochmals hergestellt, wobei neben der bereits beschriebenen Verbindung vom Smp. 64° ein höherschmelzendes Isomeres (Smp. 81,5°) erhalten wurde. Es wird gezeigt, dass es sich um die beiden möglichen Racemate handelt.

2. Als weitere Beispiele aromatischer Diepoxyde wurden 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyläther, 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl, 1,5-Di-(epoxyäthyl)-naphtalin, 3,8- und 3,10-Di-(epoxyäthyl)-pyren dargestellt. Die Synthese erfolgte über die entsprechenden Chlorhydrine, die durch Reduktion der entsprechenden α -Chlorketone erhalten wurden.

3. 1,3,5-Tri-(epoxyäthyl)-benzol und 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurden mit Dimethylamin zu 1,3,5-Tri-(hydroxy-dimethylamino-äthyl)-benzol bzw. 4,4'-Di-(hydroxy-dimethylamino-äthyl)-diphenyl umgesetzt.

4. Durch katalytische Hydrierung von 4,4'-Di-(epoxyäthyl)-diphenyl wurden 4,4'-Di-(β -hydroxy-äthyl)-diphenyl, 4-Äthyl-4'-(β -hydroxyäthyl)-diphenyl und 4,4'-Diäthyl-diphenyl erhalten.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

266. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus hispidus* P. DC.

2. Mitteilung^{1) 2)}

Glykoside und Aglykone, 209. Mitteilung³⁾

von L. Keller und Ch. Tamm

(26. IX. 59)

Die Samen von *Strophanthus hispidus* P. DC. sind chemisch zum ersten Male eingehend von JACOBS & HOFFMANN⁴⁾ untersucht worden. Sie erhielten ein wasserlösliches Gemisch von Di- und Polyglykosiden, das sie nicht trennen konnten. Liessen sie auf dieses Gemisch Strophanthobiasc, welche sie aus den gleichen Samen hergestellt hatten, einwirken, so konnten die genannten Autoren in guter Ausbeute Cymarin isolieren. Ganz analog hatten sich auch die Samen von *Strophanthus kombé* verhalten. Das Polyglykosid-Gemisch aus den beiden *Strophanthus*-arten verhielt sich jedoch gegenüber einem Strophanthobiasc-Präparat aus *S. Courmontii* verschieden, indem die Glykoside aus *S. kombé* zwar wie erwartet Cymarin lieferten, diejenigen aus *S. hispidus* sich aber überraschenderweise nicht spalten liessen. JACOBS & HOFFMANN⁴⁾ schlossen daraus, dass die Bausteine der Hauptglykoside von *S. kombé* und *S. hispidus* zwar die gleichen seien (Cymarin und Glucose), dass aber in ihrer Ver-

¹⁾ 1. Mitteilung: J. VON EUW & T. REICHSTEIN, Helv. **33**, 1546 (1950).

²⁾ Aus der Diss. L. KELLER, Basel 1958.

³⁾ 208. Mitteilung: T. GOLAB, C. H. TRABERT, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, Helv. **42**, 2418 (1959).

⁴⁾ W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, J. biol. Chemistry **79**, 531 (1928).

knüpfung Unterschiede vorliegen müssen, weshalb das Enzympräparat aus *S. Courmontii* nur in einem Fall die Spaltung bewirken kann.

Mehrere Jahre später analysierten v. EUW & REICHSTEIN¹⁾ vier verschiedene authentische Samenproben von *S. hispidus*, die praktisch alle das gleiche Resultat ergaben. Sie konnten nach Einwirkung der sameneigenen Enzyme entsprechend dem Befund von JACOBS & HOFFMANN⁴⁾ Cymarín als Hauptglykosid (1,47%) und erstmals auch Cymarol als Nebenglykosid (0,065%) isolieren.

Im folgenden berichten wir über eine nochmalige eingehende Analyse, bei der die Samen sowohl mit als auch ohne Fermentierung aufgearbeitet wurden, mit dem Ziel, vor allem auch die genuinen Polyglykoside zu erfassen, um so eventuell die von JACOBS & HOFFMANN⁴⁾ festgestellte Diskrepanz abklären zu können. Dazu wurden die präparative Verteilungschromatographie und die Papierchromatographie zur Trennung und Kontrolle benützt, analytische Methoden, die zum Zeitpunkt der früheren Untersuchungen noch nicht zur Verfügung gestanden hatten. Dadurch konnten weitere Glykoside erkannt und isoliert werden.

Als Ausgangsmaterial diente eine Samenprobe aus KUMASI (Nr. 31), die von den Herren Dres. A. KATZ und J. SCHMUTZ im Jahre 1947 gesammelt wurde. Die Samen waren somit zum Zeitpunkt der Untersuchung 9–10 Jahre alt.

Extraktion und Vortrennung der Extrakte

300 g Samen wurden nach der früher beschriebenen Methodik⁵⁾ mit Fermentierung und 200 g Samen genau gleich, aber ohne Fermentierung extrahiert. Anschliessend wurde mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ gereinigt und fraktioniert aus wässriger Lösung ausgeschüttelt. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Ausbeuten an rohen Extrakten⁶⁾

Extrakt	Mit Fermentierung		Ohne Fermentierung	
	Menge aus 300 g Samen		Menge aus 200 g Samen	
	in g	in %	in g	in %
Pe-Extrakt	81	27	50	25
Chf-Extrakt	8,67	2,89	0,18	0,09
Chf-Alk-(4:1)-Extrakt . .	—	—	1,21	0,61
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt . .	4,62	1,54	3,50	2,75
Chf-Alk-(3:2)-Extrakt . .	0,67	0,22	4,51	2,25

1. *Untersuchung der fermentierten Probe.* Die Hauptmenge des glykosidhaltigen Materials befand sich erwartungsgemäss im *Chloroformextrakt*. Dieser zeigte im Papierchromatogramm mindestens 9 Flecke, die als A, B, C, D, E, F, G, H und I bezeichnet wurden (vgl. Fig. 1 und 2). Die zugehörigen Stoffe wurden zunächst ebenso bezeichnet. Eine grobe Vortrennung liess sich durch Chromatographie an Al_2O_3 erzielen. Die Stoffe A, B, C, D waren in den leichter eluierbaren Anteilen und E, F, G, H, I deutlich in den schwerer ablösbaren Fraktionen angereichert; keine der

⁵⁾ Zur Methodik vgl. J. v. EUW, H. HESS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

⁶⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

⁷⁾ Zur Methodik vgl. H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).

Komponenten konnte aber in reiner Form erhalten werden. Aus den vereinigten, leichter eluierbaren Fraktionen (A, B, C und D enthaltend) gelang es hierauf, durch Verteilungschromatographie⁷⁾ die Stoffe A, C und D in papierchromatographisch reinen Kristallen zu isolieren und A mit Periplocymarin sowie C mit Cymarol zu identifizieren. B (Laufstrecke wie Cymarin) wurde nur im Gemisch mit A und C erhalten. Die B-haltigen Fraktionen wurden daher mit Reagens T von GIRARD & SANDULESCU behandelt⁸⁾. Aus der Ketonfraktion wurden nach Spaltung des Betainhydrazons mit Säure Strophanthidin und aus den ketonfreien Anteilen noch etwas Periplocymarin (A) gewonnen. Durch Verteilungschromatographie gelang es auch, die schwerer eluierbaren Anteile des ersten Al_2O_3 -Chromatogramms (E, F, G, H und I enthaltend) weitgehend zu zerlegen. Die Stoffe E und F wurden dabei nur in Gemischen erhalten. Sie liessen sich mit Hilfe der präparativen Papierchromatographie⁹⁾ trennen, wurden nach weiterer Reinigung an SiO_2 , aber nicht kristallisiert, sondern in Form von amorphen Rohkonzentraten angereichert. Eine kleine Menge von G wurde direkt in reinen Kristallen erhalten. Weitere G-haltige Fraktionen, die aber noch H enthielten, wurden acetyliert und die Acetylderivate wiederholt an Al_2O_3 chromatographiert, wodurch O-Acetyl-G und O-Acetyl-H in Kristallen gewonnen wurden. Durch präparative Papierchromatographie⁹⁾ der Mutterlaugen wurden noch weitere Mengen dieser Acetylverbindungen erhalten. Die freie Substanz H kristallisierte bisher nicht; sie liegt nur in Form eines gereinigten Konzentrates vor, wobei zur Anreicherung wieder die präparative Papierchromatographie benutzt werden musste. Substanz I liess sich nur aus wenigen ganz reinen Fraktionen der Verteilungschromatographie in krist. Form abtrennen. Die übrigen I-haltigen Fraktionen lieferten trotz weiterer Reinigung an SiO_2 keine Kristalle mehr. Alle Versuche, die zur Charakterisierung von I dienten, mussten mit diesen Rohkonzentraten durchgeführt werden (siehe unten).

Der *Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt* zeigte im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 4) mindestens 4 Flecke, von denen zwei gleiche Laufstrecken wie *k-Strophanthin-β* und *k-Strophanthosid* aufwiesen. Auf die Isolierung dieser Stoffe wurde verzichtet und das gesamte Material mit Strophanthobiase abgebaut. Die resultierenden chloroformlöslichen Anteile gaben die Flecke A, B, C, E, F, G und H; nur D und I fehlten. Dieses Material wurde nicht weiter aufgetrennt.

Der *Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt* enthielt nach dem Papierchromatogramm mindestens zwei Glykoside, von denen das eine wie *k-Strophanthosid* wanderte (vgl. Fig. 4). Ein dem *k-Strophanthin-β* entsprechender Fleck war hier sehr schwach. Der Extrakt wurde nicht weiter untersucht.

2. *Untersuchung der nicht fermentierten Probe.* Um die genuinen Polyglykoside der Samen erfassen zu können, wurde wie in früheren Fällen¹⁰⁾ direkt mit heissem Methanol extrahiert und dann wie üblich⁵⁾ in Chloroform-, Chloroform-Alkohol-(4:1), (2:1) und (3:2)-Extrakte zerlegt. Die Hauptmenge war jetzt in den beiden letzten Extrakten enthalten. Der Chloroformextrakt wurde nicht untersucht.

⁸⁾ Zur Methodik vgl. O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 521 (1951).

⁹⁾ Zur Methodik vgl. R. NEBER & E. v. ARX, *Helv.* **39**, 1664 (1956).

¹⁰⁾ Vgl. zum Beispiel: J. A. MOORE, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 755 (1954); S. RAJAGOPALAN, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **38**, 1809 (1955); W. NAGATA, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 41 (1957).

Der *Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt* enthielt nach dem Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5) mindestens 4 Glykoside, von denen aber überraschenderweise keines k-Strophanthin- β entsprach. Da die Trennung der freien, stark wasserlöslichen Polyglykoside auf grosse Schwierigkeiten stösst, aber oft über die Acetylverbindungen gelingt, wurde der gesamte Extrakt acetyliert und an Al_2O_3 chromatographiert. Dadurch gelang es, krist. O-Acetyl-K und O-Acetyl-L zu isolieren. Im Papierchromatogramm wanderten diese neuen Acetylderivate deutlich langsamer als Tetra-O-acetyl-k-Strophanthin- β und Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid (vgl. Fig. 6).

Legende zu den Papierchromatogrammen (Fig. 1-9)

1. 0,30 mg Chf-Extrakt (mit Fermentierung).
2. 0,05 mg Cymarin, authent.
3. 0,05 mg Cymarol, authent.
4. 0,05 mg Periplocymarin, authent.
5. 0,05 mg Emicymarin, authent.
6. 0,10 mg Cymarylsäure (D).
7. 0,10 mg Strophanthidinsäure (aus Cymarylsäure D).
8. 0,30 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (mit Fermentierung).
9. 0,30 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt (mit Fermentierung).
10. 0,05 mg k-Strophanthin- β , authent.
11. 0,05 mg k-Strophanthosid, authent.
12. 0,30 mg Chf-Alk-(4:1)-Extrakt (ohne Fermentierung).
13. 0,30 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (ohne Fermentierung).
14. 0,30 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt (ohne Fermentierung).
15. 0,05 mg Tetra-O-acetyl-k-strophanthin- β , authent.
16. 0,05 mg Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid, authent.
17. 0,10 mg O-Acetyl-K.
18. 0,10 mg O-Acetyl-L.
19. 0,05 mg Ledienosid, authent.
20. 0,10 mg Substanz I.
21. 0,05 mg Sarnovid, authent.
22. 0,05 mg Substanz H.
23. 0,05 mg Panstrosid, authent.
24. 0,05 mg Helveticosid, authent.
25. 0,05 mg Desarosid, authent.
26. 0,10 mg Substanz G.
27. 0,10 mg Substanz F.
28. 0,10 mg Substanz E.
29. 0,05 mg Vanderosid, authent.

Die Papierchromatogramme des *Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts* liessen mindestens drei Flecke erkennen. Die beiden schnelleren waren schon in Chloroform-Alkohol-(4:1)-Extrakt aufgetreten; der langsamere wanderte wie k-Strophanthosid (vgl. Fig. 5). Die Trennung gelang wieder durch Chromatographie der Acetylverbindungen an Al_2O_3 ; sie lieferte O-Acetyl-K, O-Acetyl-L und Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid in krist. Form.

Der *Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt*, der im Papierchromatogramm nur noch die beiden langsameren Flecke des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extraktes zeigte, gab nach analoger Behandlung Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid als einziges krist. Produkt. Über den ungefähren Gehalt der einzelnen Glykoside in den Samen auf Grund der jetzigen Analyse orientiert Tab. 2.

Tabelle 2. *Gehalt an isolierten Glykosiden*

Substanz	Isolierte Menge	Geschätzter Gehalt
1. Mit Fermentierung (aus 300 g Samen)		
Periplocymarlin (A)	200 mg (0,066%)	0,080%
Cymarlin (B) isoliert als Strophanthidin (20 mg)	30 mg (0,010%)	0,033%
Cymarol (C)	597 mg (0,200%)	0,240%
Cymarylsäure (D)	875 mg (0,290%)	0,300%
Subst. E (amorph)	15 mg (0,005%)	0,01 %
Subst. F (amorph)	56 mg (0,019%)	0,030%
Subst. G (81 mg + 134 mg O-Acetyl-G)	210 mg (0,070%)	0,085%
Subst. H (amorph: 135 mg + 25 mg krist. O-Acetyl-H)	158 mg (0,052%)	0,085%
Subst. I (11 mg Krist. + 800 mg amorph)	811 mg (0,270%)	0,300%
Total	0,982%	1,154%
2. Ohne Fermentierung (aus 200 g Samen)		
O-Acetyl-K	252 mg (0,126%)	0,15%
Umgerechnet auf freies Glykosid	195 mg (0,098%)	
O-Acetyl-L	196 mg (0,098%)	0,14%
Umgerechnet auf freies Glykosid	150 mg (0,075%)	
Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid	390 mg (0,195%)	0,20%
Umgerechnet auf k-Strophanthosid	296 mg (0,148%)	
Total	0,421 %	0,47%

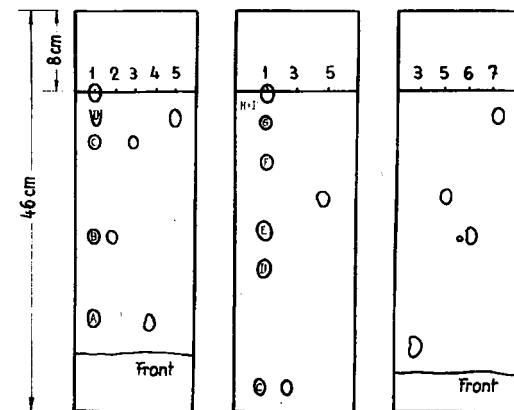


Fig. 1 Be-Chf-(5:7)/ An-Fmd-(3:1) 3-4 Std.; 22°
 Fig. 2 Chf/An-Fmd-(3:1) 7 Std.; 22°
 Fig. 3 Chf/An-Fmd-(3:1) 3-4 Std.; 22°

Die isolierten Stoffe

Die nach Aufarbeitung mit Fermentierung isolierten Glykoside: Periplocymarlin (A), Cymarol (C) und das aus Cymarlin (B) stammende Strophanthidin sowie das ohne Fermentierung nach Acetylierung isolierte Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid

wurden durch Smp., Misch-Smp., Drehung, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Laufstrecke im Papierchromatogramm identifiziert. Die wichtigsten Eigenschaften der neuen Stoffe sind in Tab. 3 zusammengestellt. Dazu kann noch folgendes bemerkt werden:

Cymarylsäure (D) ist bisher nicht aus Pflanzen isoliert worden, sondern von BLOME & REICHSTEIN¹¹⁾ teilsynthetisch durch Oxydation von O-Acetyl-cymarín mit

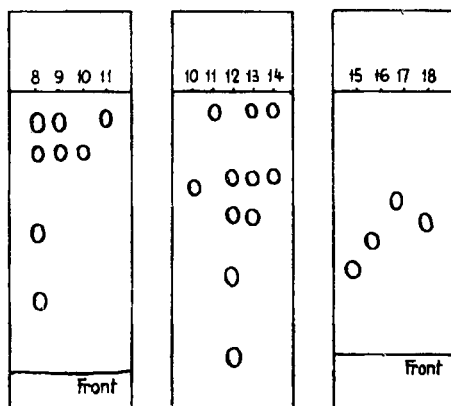


Fig. 4 Bu/An-W-(3:1) 3-4 Std.; 22°
 Fig. 5 Bu/An-W-(3:1) 20 Std.; 22°
 Fig. 6 Be-Chf-(9:1)/An-Fmd-(3:1) 3 Std.; 22°

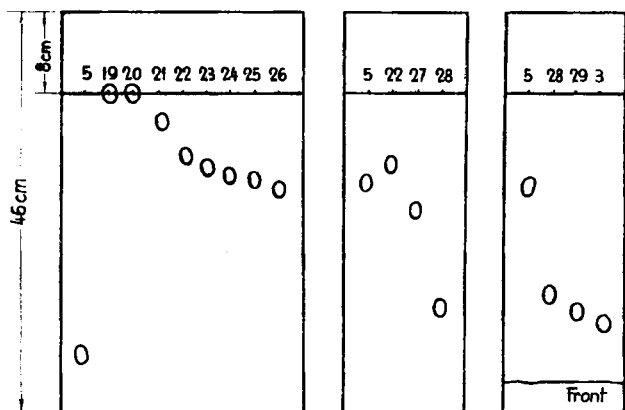


Fig. 7 Chf/An-Fmd-(3:1) 6 Std.; 22°
 Fig. 8 Chf/An-Fmd-(3:1) 3 Std.; 22°
 Fig. 9 Chf/An-Fmd-(3:1) 2,5 Std.; 22°

CrO_3 -Eisessig und anschliessende alkalische Verseifung bereitet worden. Die freie Säure selbst wurde aber damals nicht in reiner Form isoliert, sondern als K-Salz, Methylester und deren O-Acetyl-Derivate charakterisiert. Die jetzt isolierte Säure (D) lieferte mit CH_2N_2 den bekannten Cymarylsäure-methylester¹¹⁾, dessen O-Ace-

Tabelle 3. *Eigenschaften der isolierten neuen Substanzen*¹³⁾

Substanz	Smp.	$[\alpha]_D$	Bruttoformel	CH ₃ O- Grup- pen	C=O-Gruppe nach UV.-Spektrum	KELLER- KILIANI- Reaktion ¹⁴⁾	Reaktion nach WEBB & LEVY (vgl. ¹⁵⁾)	Zucker- probe ¹⁶⁾	Verhalten gegenüber Schnecken- ferment ¹⁷⁾
Cymaryläure (D)	154–157°	+21,8° (Chf)	C ₃₀ H ₄₄ O ₁₀ ¹⁸⁾	1	abwesend	+	+		
Subst. E . . .	amorph				möglich	—	—	—	—
Subst. F . . .	amorph				möglich	—	—	—	—
O-Acetyl-F . .	198–203°/ 253–257°	+35,1° (Chf)			möglich	—	—	—	—
Subst. G . . .	140–143°	+31,5° (Chf)	C ₂₈ H ₄₀ – ₄₄ O ₉	0	möglich	—	—	—	—
O-Acetyl-G . .	200–205°/ 263–268°	+27,0° (Chf)	C ₃₃ H ₄₈ – ₅₀ O ₁₁	0	möglich	—	—	—	—
Subst. H . . .	amorph				abwesend	—	—	—	—
O-Acetyl-H . .	277–281°	+51,9° (Chf)	C ₃₅ H ₄₈ – ₅₀ O ₁₁	0	abwesend	—	—	—	—
Subst. I	248–251°	+7,4° (Alk)			wahrscheinlich		+		
O-Acetyl-K . .	271–273°	+16,9° (Chf)	C ₄₄ H ₆₂ – ₆₄ O ₁₈ od. C ₄₆ H ₆₄ – ₆₆ O ₂₀	1	abwesend		—		
O-Acetyl-L . .	167°/ 221–224°	+45,9° (Chf)	C ₄₇ H ₆₄ – ₆₆ O ₂₀	0	abwesend		—		

¹³⁾ Es bedeuten: + = positive Reaktion, — = negative Reaktion.

¹⁴⁾ J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **31**, 883 (1948).

¹⁵⁾ Vgl. W. NAGATA, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 41 (1957).

¹⁶⁾ P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1750 (1951).

¹⁷⁾ H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 46 (1951).

¹⁸⁾ Bruttoformel gesichert.

tyl-Derivat entsprechend den früheren Befunden¹¹⁾ amorph blieb. Milde saure Hydrolyse von D ergab die bekannte Strophanthidinsäure¹²⁾. Damit ist die Konstitution von D gesichert.

Substanz E wurde nur in geringer Menge als amorphes Rohkonzentrat erhalten. Nach den orientierenden Vorversuchen scheint sie keinen 2-Desoxyzucker zu enthalten. Trotz des negativen Ausfalls der Zuckerprobe dürfte ein Glykosid vorliegen; denn auch bei weiteren Stoffen, die sicher Glykoside sind, verlief diese Reaktion negativ (siehe unten).

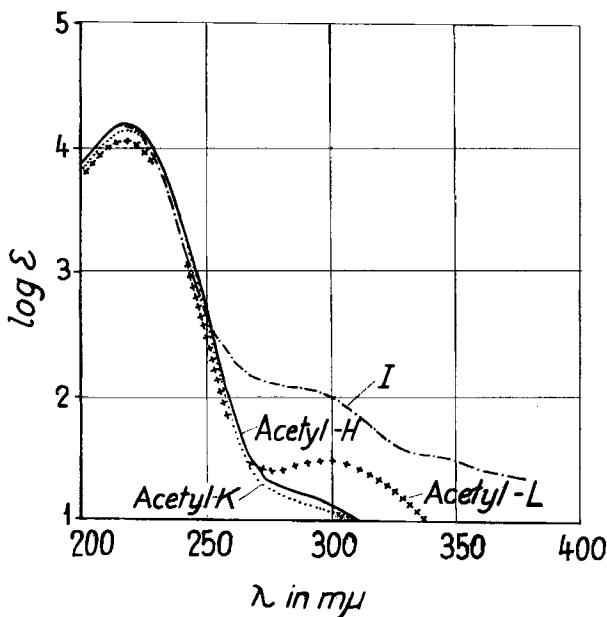


Fig. 10. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol*)

Kurve Acetyl-H: O-Acetyl-H, Maximum bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,16$, ber. auf $C_{35}H_{48}O_{11}$ (644,73)).
 Kurve I: Substanz I, Maximum bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,23$, ber. auf $C_{38}H_{54}O_{15}$ (726,80)).
 Kurve Acetyl-K: O-Acetyl-K, Maximum bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,12$, ber. auf $C_{40}H_{64}O_{19}$ (920,97)).
 Kurve Acetyl-L: O-Acetyl-L, Maxima bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,04$ und 300 m μ ($\log \epsilon = 1,47$, ber. auf $C_{56}H_{78}O_{26}$ (1167,18))).

Substanz F wurde ebenfalls nur als amorphes Rohkonzentrat gewonnen; sie lieferte jedoch ein krist. O-Acetyl-Derivat, dessen Analysenwerte aber keine Ableitung einer Bruttoformel erlaubten.

Substanz G wurde in Kristallen erhalten. Die Analysenwerte und die allgemeinen Eigenschaften würden am besten auf die Formel $C_{29}H_{42-44}O_9$ eines Monoglykosids passen, obwohl kein Zucker nachgewiesen werden konnte. Der Stoff lieferte ein krist. O-Acetyl-Derivat, dessen Analysenwerte am ehesten mit der Formel $C_{35}H_{48-50}O_{11}$ übereinstimmen, d. h. mit dem Triacetylderivat eines sauerstoffärmeren Glykosids

¹¹⁾ W. BLÖME & T. REICHSTEIN, Pharm. Acta Helv. **22**, 235 (1947).

¹²⁾ W. A. JACOBS, J. biol. Chemistry **57**, 553 (1923); H. KOEHLIN & T. REICHSTEIN, Helv. **30**, 1673 (1947).

*) Aufgenommen von Herrn Dr. P. ZOLLER mit einem Unicam-SP500-Spektrophotometer.

der Formel $C_{29}H_{42-44}O_8$. Die geringen Substanzmengen erlaubten es nicht, diesen Punkt eindeutig abzuklären.

Substanz H stand nur als amorphes Rohkonzentrat zur Verfügung. Sie konnte durch ein krist. O-Acetyl-Derivat charakterisiert werden, dessen Analysenwerte am besten mit der Formel $C_{35}H_{48-50}O_{11}$ verträglich waren. Es würde ebenfalls das Triacetylderivat eines Glykosids der Formel $C_{29}H_{42-44}O_8$ vorliegen. Auch in Substanz H war unter den üblichen Bedingungen kein Zucker nachzuweisen.

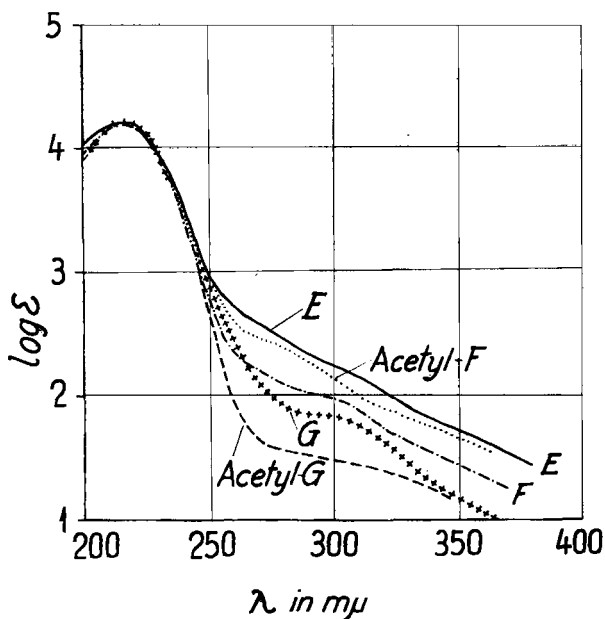


Fig. 11. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol

- Kurve E: Subst. E, Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$, ber. auf Molgew. = ca. 520).
 Kurve F: Subst. F, Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,20$, ber. auf Molgew. = ca. 520).
 Kurve Acetyl-F: O-Acetyl-F, Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$, ber. auf Molgew. = ca. 630).
 Kurve G: Subst. G, Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$, ber. auf $C_{29}H_{42}O_8$ (534,34)).
 Kurve Acetyl-G: O-Acetyl-G, Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$, ber. auf $C_{35}H_{48}O_{11}$ (644,73)).

Substanz I konnte nur aus wenigen, sehr reinen Fraktionen in Kristallen gefasst werden. Die positive Reaktion nach WEBB & LEVY¹⁵⁾ lässt auf ein 2-Desoxyzuckerhaltiges Glykosid schließen. Alle weiteren Reaktionen mussten mit einem amorphen Präparat, das Substanz I stark angereichert enthielt, durchgeführt werden. Die Acetylierung lieferte kein reines Produkt; es zeigte im Papierchromatogramm vier Flecke. Es wurde deshalb nicht weiter untersucht. Einen Einblick in die Konstitution des Glykosids gewährte jedoch die milde, saure Hydrolyse. Sie ergab einen wasserlöslichen und chloroformlöslichen Anteil. Letzterer bestand zur Hauptsache aus sauren Anteilen. Nach Methylierung mit CH_2N_2 und Chromatographie an Al_2O_3 konnte daraus ein krist. Methylester isoliert werden, der mit Strophanthidinsäuremethylester identisch war. Bei der ursprünglichen Substanz I könnte es sich dem-

nach um ein Diglykosid der Strophanthidinsäure, am ehesten um ein Glucosid der Cymarylsäure, handelnd.

O-Acetyl-K wurde in Kristallen nach Acetylierung und Chromatographie an Al_2O_3 des Chloroform-Alkohol-(4:1)- und (2:1)-Extrakts (Aufarbeitung ohne Fermentierung) erhalten. Die Analysen stimmten auf die Formeln $\text{C}_{44}\text{H}_{62-64}\text{O}_{18}$ oder $\text{C}_{46}\text{H}_{64-66}\text{O}_{19}$. Erstere würde einem Tetraacetyl- und letztere einem Pentaacetyl-derivat eines Diglykosids der Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{54-56}\text{O}_{14}$ entsprechen.

O-Acetyl-L wurde ebenfalls wie *O-Acetyl-K* in Kristallen gewonnen. Nach den Analysen könnte am ehesten die Formel $\text{C}_{47}\text{H}_{64-66}\text{O}_{20}$ des Hexaacetylderivats eines Diglykosids der Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{52-54}\text{O}_{14}$ in Frage kommen.

In den Figuren 7-9 sind noch einige Papierchromatogramme wiedergegeben, in denen die Laufstrecken der neuen isolierten Stoffe E, F, G, H und I mit einer Anzahl von bekannten Glykosiden von ähnlichem Molekulargewicht und chemischen Eigenschaften verglichen werden. Sie schliessen die Identität mit Emicymarin, Ledienosid, Sarnovid, Panstrosid, Desarosid, Vanderosid und Helveticosid aus.

Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen⁴⁾¹⁾, wo nach Einwirkung der sameneigenen Enzyme Cymarin als Hauptglykosid erhalten wurde, konnten wir jetzt nur noch sehr wenig Cymarin isolieren; statt dessen wurde hauptsächlich die Cymarylsäure erhalten. Der enzymatische Abbau scheint aber nicht vollständig gewesen zu sein, denn es wurde etwa gleichviel der Subst. I, die höchstwahrscheinlich ein Glucosid der Cymarylsäure ist, gefunden. Wir glauben indessen, dass auch die jetzt untersuchte Samenprobe ursprünglich ebenfalls Cymarin bzw. dessen Glucoside als Hauptglykoside enthalten hat. Während der langen Lagerung ist offenbar die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert worden. Eine Autoxydation während der Aufarbeitung scheint uns weniger wahrscheinlich, da dies unter den angewandten Bedingungen in vielen analogen Untersuchungen nicht in dem Ausmass vorgekommen ist.

Neben diesen Hauptglykosiden wurden – abgesehen von Cymarol, das schon v. EUW & REICHSTEIN¹⁾ gefunden hatten – noch eine Reihe weiterer bekannter und neuer Nebenglykoside jetzt zum ersten Male isoliert.

Die Trennung und Isolierung der entsprechenden zahlreichen genuinen Polyglykoside stiess auf grosse Schwierigkeiten und gelang nur zum Teil. Immerhin liess sich eindeutig zeigen, dass *k*-Strophanthosid, das Diglucosid von Cymarin, eine Hauptkomponente ist. Damit scheint uns die von JACOBS & HOFFMANN⁴⁾ diskutierte Möglichkeit, dass sich die genuinen Hauptglykoside von *S. hispidus* und von *S. kombé* nur durch die Verknüpfungsart ihrer Bausteine, die in beiden Fällen die gleichen sind, voneinander unterscheiden, widerlegt zu sein. Beide Strophanthusarten enthalten somit die gleichen Hauptglykoside. Warum sich damals⁴⁾ die Glykosidgemische gegenüber den Enzymen von *S. Courmontii* verschieden verhalten haben, ist auch im Lichte der jetzigen Resultate noch unklar.

Wir möchten Herrn Prof. T. REICHSTEIN für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, herzlich danken.

Ferner möchten wir auch dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (CH. T.) sowie der Stipendienkommission des Kantons Basel-Stadt (L. K.) für die finanzielle Unterstützung unseren besten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert: Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$. Substanzproben zur Bestimmung der Drehung und Aufnahme der UV.-Spektren wurden 1 Std. bei 60–70° und 0,1 Torr getrocknet; zur Analyse 3–5 Std. bei 0,01 Torr und 100°, wenn nichts anderes angegeben ist, mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf oder dem angegebenen Lösungsmittel, Waschen mit 2-n. HCl oder 2-n. Na₂CO₃-Lösung und W, Trocknen über Na₂SO₄ oder MgSO₄, Eindampfen im Vakuum. Übliche Acetylierung bedeutet: Substanzprobe mit 10facher Menge Pyridin-Acetanhydrid-(3:2)-Gemisch 36–48 Std. bei 20–25° stehenlassen und wie üblich mit Chf aufarbeiten.

Ausführung der Chromatogramme nach der Durchlaufmethode¹⁹⁾ an alkalifreiem Al₂O₃²⁰⁾ oder SiO₂ (Korngröße 0,15–0,30 mm), der Verteilungschromatographie⁷⁾, der Papierchromatographie⁷⁾²¹⁾²²⁾, der Tüpfelproben mit RAYMOND- und KEDDE-Reagens²¹⁾²³⁾, der KELLER-KILIANI-Reaktion¹⁴⁾, der Prüfung auf 2-Desoxyzucker¹⁵⁾ und der allg. Prüfung auf Zucker¹⁶⁾ nach früheren Angaben. Für Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Äther, Alk = Äthylalkohol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butylalkohol, Chf = Chloroform, D = Dioxan, Fmd = Formamid, Me = Methylalkohol, Pe = Pentan, Py = Pyridin, To = Toluol und W = Wasser.

I. Aufarbeitung der Samen mit Fermentierung

1. *Extraktion der Samen.* 300 g Samen wurden genau nach der früher beschriebenen Methode⁵⁾ extrahiert. Es resultierten die in Tab. 1 angegebenen Rohextrakte. Der Chf-Alk-(3:2)-Extrakt wurde nicht untersucht.

2. *Trennung des Chf-Extraktes.* 8,42 g Chf-Extrakt wurden an 253 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 800 ml Lösungsmittel-Gemisch. Über das Resultat orientiert Tab. 4.

Tabelle 4. *Chromatographie des Chf-Extrakts*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand in mg	Flecke im Papierchromatogramm
1–3	Be-Chf-(1:1)	1911	A, B
4–7	Be-Chf-(1:1)	742	B, C
8–10	Be-Chf-(2:3)	246	B, C, D
11–17	Be-Chf-(3:7)	473	(B), C, D
18–19	Chf	22	(B), C, D
20–21	Chf	15	C, D
22–25	Chf	0	—
26–28	Chf-Me-(99:1)	417	(C), (D), E, F
29–30	Chf-Me-(98:2)	212	E, F
31–34	Chf-Me-(97:3)	2595	G, H
35–37	Chf-Me-(96:4)	783	nicht geprüft
38–40	Chf-Me-(95:5)	379	H, I
41–43	Chf-Me-(9:1)	184	H, I
44–46	Chf-Me-(8:2)	0	—

¹⁹⁾ T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, Disc. Farad. Soc. Nr. 7, 305 (1949).

²⁰⁾ Bereitet nach J. v. EUW, A. LARDON & T. REICHSTEIN, Helv. 27, 1292: Fussnote, II (1944).

²¹⁾ O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 34, 108 (1951).

²²⁾ E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. 37, 680 (1954).

²³⁾ I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, Biochem. J. 52, 643 (1952).

Die Fraktionen 1–25 (3,41 g) wurden vereinigt und durch Verteilungschromatographie aufgetrennt (siehe Verteilungschromatogramm Nr. 1). Die Fraktionen 26–46 (4,57 g) wurden ebenfalls vereinigt und durch Verteilungschromatographie aufgetrennt (siehe Verteilungschromatogramms Nr. 2).

Verteilungschromatogramm Nr. 1. 3,41 g Material des Fraktionen 1–25 des obigen Al_2O_3 -Chromatogramms wurden unter Verwendung von Säule Nr. 3, die 1,5 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) enthielt und mit Benzol gesättigt war, in 192 Fraktionen zerlegt (vgl. Tab. 5). Durchlaufgeschwindigkeit 35–40 ml pro Std. Die Fraktionen wurden nach je 8 Std. gewechselt; sie enthielten etwa 300 ml Lösungsmittelgemisch.

Tabelle 5. Verteilungschromatogramm Nr. 1

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			
		roh mg	Flecke im Papierchrom.; bei Kristallen (Krist.)	Kristalle	
				mg	Smp. Krist. aus Me-Ac
1–2	Be	10	KEDDE negativ	—	amorph
3–4	Be	154	A (Krist.)	121	135–240°
5–9	Be	289	A, B (Krist.)	183	134–143°
10–17	Be	87	A, B, C	—	amorph
18–40	Be	807	C (Krist.)	597	239–241°
41–63	Be	49	C	—	amorph
64–71	Be	23	C, (D)	—	amorph
72–76	Be	20	C, D	—	amorph
77–99	Be-Chf-(4:1)	55	C, D	—	amorph
100–122	Be-Chf-(1:1)	562	(C), D	—	amorph
123–145	Be-Chf-(1:4)	858	D (Krist.)	580	155–157°
146–168	Chf	219	D (Krist.)	131	155–157°
169–191	Chf-Bu-(3:1)	1	KEDDE negativ	—	—
192	Me	300	KEDDE negativ	—	amorph

Fraktionen 3–4. Nach Umkristallisieren aus Me-Ac 95 mg Kristalle vom Smp. 136–140°/209–211° (*Periplocyamarin*). Die Kristallmutterlaugenrückstände (ca. 50 mg) wurden mit den Fraktionen 5–9 vereinigt.

Fraktionen 5–9. Kristalle und Mutterlaugen und die Kristallmutterlaugen der Fraktionen 3–4 (total 333 mg Substanz) wurden nach der Vorschrift von SCHINDLER & REICHSTEIN⁸⁾ mit 4 ml Me, 150 mg Reagens T von GIRARD & SANDULESCU und 0,5 ml Eisessig 18 Std. bei 20–25° stehengelassen. Nach Zugabe von 50 ml W wurde viermal mit je 75 ml Chf ausgeschüttelt, die Auszüge zweimal mit je 20 ml W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Es resultierten 172 mg Rohprodukt, das aus Me-Ac 105 mg Kristalle vom Smp. 131–135° → 210° gab (*Periplocyamarin*). Die verbliebene wässrige Phase und die Waschwasser wurden vereinigt, mit 5 ml konz. HCl 24 Std. bei 20–25° stehengelassen, dann viermal mit je 75 ml Chf ausgeschüttelt. Die Auszüge gaben nach Waschen mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung und W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen 69 mg Rohprodukt (im Papierchromatogramm nur 1 Fleck wie *Strophanthidin*), das an 3 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Chf eluierten Fraktionen lieferten aus Me-Ac 20 mg *Strophanthidin* vom Smp. 140–142°/230–235°.

Fraktionen 10–17 wurden nicht aufgetrennt.

Fraktionen 18–40. Nach Umkristallisieren aus Me-Ac 465 mg Kristalle vom Smp. 238–240° (*Cymarol*).

Fraktionen 41–99 wurden nicht aufgetrennt.

Fraktionen 100–122. Das gesamte Material (562 mg) wurde zusammen mit den D-haltigen Kristallmutterlaugenrückständen der Fraktionen 123–168 (siehe unten) (490 mg), insgesamt

1,05 g, an 30 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chf-Me-(95:5) eluierten Fraktionen ergaben 300 mg Kristalle D vom Smp. 155–157° (*Cymarylsäure*).

Fraktionen 123–168. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae 575 mg Kristalle D vom Smp. 154–157° (*Cymarylsäure*). Die Mutterlaugen der Kristalle wurden zusammen mit den Fraktionen 100–122 (siehe oben) verarbeitet.

Insgesamt wurden an papierchromatographisch einheitlichen Kristallen erhalten: 200 mg Periplocyamarin (A), 20 mg Strophanthidin (aus Cymarin (B) stammend), 597 mg Cymarol (C), 875 mg Cymarylsäure (D).

Tabelle 6. *Verteilungschromatogramm Nr. 2*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		roh mg	Flecke im Papierchrom.	Habitus. Bei Kristallen Smp. aus Me-Ae
1–2	Be	15	KEDDE negativ	amorph
3–9	Be	82	—	amorph
10–13	Be	33	(C), E, F	amorph
14–18	Be-Chf-(4:1)	62	(C), E, F	amorph
19–25	Be-Chf-(7:3)	193	(E), F, G	amorph
26–31	Be-Chf-(7:3)	136	G (Krist.)	38 mg; 130–140°
32–33	Be-Chf-(7:3)	27	G	amorph
34–51	Be-Chf-(1:1)	535	G, H	amorph
52–59	Be-Chf-(1:1)	107	(G), H	amorph
60–64	Be-Chf-(3:7)	105	(G), H	amorph
65–67	Be-Chf-(3:7)	84	H	amorph
68–74	Be-Chf-(1:4)	263	H, (I)	amorph
75–80	Chf	175	H, I	amorph
81–83	Chf	50	(H), I	amorph
84–86	Chf	36	I	11 mg; 255–258°
87–95	Chf-Bu-(9:1)	405	I	amorph
96–107	Chf-Bu-(7:3)	695	I	amorph
108	Me	300	KEDDE negativ	amorph

Verteilungschromatogramm Nr. 2. 4,57 g Material der Fraktionen 26–46 des Al_2O_3 -Chromatogramms des rohen Chf-Extrakts, das nach Trocknen im Hochvakuum noch 3,69 g wog, wurde unter Verwendung von Säule Nr. 3, die mit 1,5 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) gepackt und mit Benzol gesättigt war, analog zum Verteilungschromatogramm Nr. 1 in 108 Fraktionen zerlegt.

Fraktionen 1–9 nicht aufgetrennt.

Fraktionen 10–25 und 32–33. Das vereinigte Material (ca. 325 mg) wurde durch präparative Papierchromatographie⁹⁾ im System Fmd-An-(1:3)/Be-Chf-(5:7) (Laufzeit 5–7 Std. bei 20–25°; Papier WHATMAN Nr. 1) in die einzelnen Komponenten zerlegt. Die Substanz wurde mit Me-W-(1:1) vom Papier losgelöst, die Extrakte im Vakuum bei 50° von Me befreit und mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Auszüge gaben nach Waschen mit W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum 31 mg rohe Subst. E, 85 mg rohe Subst. F und 73 mg rohe Subst. G. Zur weiteren Reinigung wurden die 31 mg rohe Subst. E in Chf gelöst und durch eine Schicht Silicagel filtriert. Nach Eindampfen des Filtrates resultierten 15 mg gereinigte amorphe *Substanz E*. Die 85 mg rohe Substanz F wurden an 2 g Silicagel chromatographiert. Die mit Chf und Chf-Me-(98:2) und -(95:5) eluierten Fraktionen lieferten nach Eindampfen 56 mg gereinigte amorphe *Substanz F*. Die 73 mg rohe Subst. G wurden ebenfalls an 2 g Silicagel chromatographiert. Die mit Chf und Chf-Me-(98:2) und -(95:5) eluierten Fraktionen gaben aus Me-Ae 31 mg krist. *Substanz G* vom Smp. 137–141° (vgl. Frakt. 26–31).

Fractionen 26-31. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae 21 mg Kristalle G vom Smp. 140-143° (*Substanz G*). Die Kristallmutterlaugen (116 mg) wurden an 3 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chf eluierten Fractionen gaben aus Me-Ae noch 30 mg Kristalle G vom Smp. 130-140°; nach Umkristallisieren aus Me-Ae 17 mg Kristalle vom Smp. 137-141°.

Fractionen 34-51. In zwei Portionen wie üblich acetyliert. a) 93 mg Material (Frakt. 38 + 39) gaben 100 mg Rohprodukt, das an 3 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-(1:1) eluierten Fractionen (55 mg) lieferten aus Me-Ae 23 mg Kristalle vom Smp. 260-270° (*O-Acetyl-G*).

b) 442 mg Material (Frakt. 34-37 und 40-51) ergaben 450 mg Acetylierungsprodukt, das an 15 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Aus den mit Be-Chf-(1:1) eluierten Fractionen (259 mg) liessen sich 29 mg Kristalle vom Smp. 260-270° (*O-Acetyl-G*) isolieren. Die Kristallmutterlaugenrückstände und die amorphen Fractionen (ca. 230 mg) lieferten nach nochmaliger Chromatographie an Al_2O_3 noch weitere 35 mg Kristalle vom Smp. 250-270° (*O-Acetyl-G*). Alle nicht kristallisierenden Anteile aus obigen Chromatographien wurden vereinigt (ca. 167 mg) und mit Hilfe der präparativen Papierchromatographie im System Fmd-An-(1:3)/Be (Laufzeit 3-4 Std., auf Front, bei 20-25°) in die drei Komponenten zerlegt. Die Substanzen wurden jeweils mit Me-W-(1:1) aus dem Papier herausgelöst, diese Lösungen im Vakuum bei 40-50° vom Me befreit und mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Auszüge gaben nach Waschen mit W, Trocknen über Na_2SO_4 , Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Chf, Filtrieren durch Schicht Silicagel und Eindampfen 15 mg rohes *O-Acetyl-H*, 75 mg rohes *O-Acetyl-G* und 36 mg eines nicht identifizierten Nebenprodukts. Die 75 mg rohe *O-Acetyl-Substanz G* wurden an 7 g Silicagel chromatographiert. Aus den mit Be-Chf-(1:1) eluierten Fractionen liessen sich aus Me-Ae 47 mg Kristalle vom Smp. 250-270° gewinnen (*O-Acetyl-G*).

Fractionen 52-59. Dieses Material (107 mg) wurde wie üblich acetyliert und das so erhaltene Rohprodukt (100 mg) an 3 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Chf-(1:1) eluierten Fractionen gaben 32 mg amorphes Material. Die folgenden mit Be-Chf-(1:9) eluierten Fractionen (14 mg) lieferten aus Me-Ae 10 mg Kristalle vom Smp. 270-280° (*O-Acetyl-H*).

Fractionen 60-64. Das Material (105 mg) wurde wie üblich acetyliert und das so erhaltene Rohprodukt (110 mg) an 3 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Chf-(1:1) eluierten Fractionen gaben 32 mg amorphes Material. Die folgenden mit Be-Chf-(1:9) eluierten Fractionen (18 mg) ergaben aus Me-Ae 13 mg Kristalle vom Smp. 270-280° (*O-Acetyl-H*).

Fractionen 65-67. Das Material (84 mg) wurde an 3 g Silicagel chromatographiert. Die mit Chf-Me-(98:2) eluierten Fractionen ergaben 51 mg gereinigte amorphe *Substanz H*. Eine Probe von 5 mg wurde acetyliert, und das rohe Acetylierungsprodukt zeigte im Papierchromatogramm nur einen einzigen, dem *O-Acetyl-H* entsprechenden Fleck.

Fractionen 68-80. Zur Anreicherung von *Substanz H* wurde das gesamte Material (438 mg) mit Hilfe der präparativen Papierchromatographie im System Fmd-An-(1:3)/Chf (Laufzeit 5-7 Std., 20-25°) unterworfen. Die *Substanz* wurde mit Chf-Alk-(1:1) aus dem Papier herausgelöst, die Lösungen im Vakuum bei 50° stark eingeeengt, mit Chf-Alk-(4:1) verdünnt, im Scheidetrichter zweimal mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und an Silicagel grob chromatographiert. Es resultierten 170 mg H-haltiges Rohprodukt, das zur weiteren Reinigung nochmals sorgfältig an 3 g Silicagel chromatographiert wurde. Aus den mit Chf-Be-(1:1) eluierten Fractionen (17 mg) wurden 5 mg Kristalle erhalten; KEDDE-Reaktion negativ, nicht weiter untersucht. Die mit Chf-Me-(95:5) eluierten Fractionen lieferten 69 mg *gereinigte amorphe Substanz H*.

Fractionen 81-83. Verarbeitung mit Fractionen 81-107 siehe unten.

Fractionen 84-86. Aus Me-Ae 11 mg Kristalle vom Smp. 255-258° (*Subst. I*). Verarbeitung der *Substanz* aus den Kristallmutterlaugen (ca. 25 mg) siehe unten.

Fractionen 81-107, exkl. Kristalle aus Fractionen 84-86. Das Material dieser Fractionen wurde in 2 Portionen weiter verarbeitet.

a) 250 mg (Fractionen 81-83, Kristallmutterlaugen von Fractionen 84-86, Fraktion 87) wurden an 10 g Silicagel chromatographiert. Die mit Chf und Chf-Me-(98:2) eluierten Fractionen gaben 63 mg amorphes Material; KEDDE-Reaktion negativ. Die mit Chf-Me-(95:5) eluierten Fractionen gaben 174 mg amorphes Material, das im Papierchromatogramm nur den Fleck I zeigte.

b) 900 mg (Fractionen 88-107) wurden analog an 30 g Silicagel chromatographiert. Es resultierten 221 mg KEDDE-negatives amorphes Material sowie 579 mg amorphes Material, das nur

den Fleck I zeigte. Zusammen wurden somit ca. 800 mg Material gewonnen, das die *amorphe Subst. I* stark angereichert enthielt und für die weiteren Untersuchungen diente.

3. *Untersuchungen des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts.* 4,34 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurden mit 4 g Strophanthobias (frisch bereitet aus Samen von *Strophanthus kombé* nach SCHMUTZ²⁴), 300 ml W und 5 ml Toluol 72 Std. bei 36–37° stehengelassen. Hierauf wurden 1,5 l Alk zugegeben, durch eine Schicht Kieselgur filtriert, das Filtrat im Vakuum bei 40–50° auf 200 ml eingengt, 100 ml W zugegeben und nacheinander je mit fünfmal je 500 ml Chf und Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden zweimal mit W, einmal mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Es resultierten 1,15 g (26%) Chf-Extrakt und 1,90 g (44%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Die gesamte Menge des obigen Chf-Extrakts (1,15 g) wurde an 35 g Al₂O₃ grob chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 120 ml Lösungsmittel (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7. *Chromatographie des Chf-Extrakts, erhalten nach Fermentierung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand mg	Flecke im Papierchromatogramm
1–6	Be-Chf-(1:9)	185	A, B, C
7–8	Chf	40	C, E, F
9–11	Chf	0	—
12–17	Chf-Me-(98:2)	345	G, H, I
18–23	Chf-Me-(95:5)	295	G, H, I
24–26	Chf-Me-(9:1)	0	—

II. Aufarbeitung der Samen ohne Fermentierung

1. *Extraktion der Samen.* 200 g Samen wurden nach der früher beschriebenen Methode⁵) extrahiert, wobei aber das entfettete Samenpulver sofort mit Alk behandelt und kein Wasserauszug bereitet wurde. Es resultierten die in Tab. 1 angegebenen Rohextrakte; der Chf-Extrakt wurde nicht untersucht.

2. *Trennung des Chf-Alk-(4:1)-Extrakts.* 628 mg Chf-Alk-(4:1)-Extrakt wurden in üblicher Weise acetyliert und aufgearbeitet. Das erhaltene rohe Acetylierungsgemisch (703 mg) wurde an 25 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 70 ml Lösungsmittel. Die Fraktionen 1–6, eluiert mit Be und Be-Chf-(9:1), gaben 47 mg amorphes Material; KEDDE-Reaktion negativ.

Die Fraktionen 7–12, eluiert mit Be-Chf-(9:1), (7:3) und (1:1) (231 mg), gaben aus An-Ac 97 mg Kristalle vom Smp. 249–272° (*O-Acetyl-K*).

Fraktion 13, eluiert mit Be-Chf-(1:1) (52 mg), gab aus An-Ac 17 mg Kristalle vom Smp. 147–162°.

Die Fraktionen 14 und 15, eluiert mit Be-Chf-(3:7), gaben 53 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 16–18, eluiert mit Chf (112 mg), gaben aus Me-Ac 68 mg Kristalle vom Smp. 221–231° (*O-Acetyl-L*).

Die Fraktionen 19–25, eluiert mit Chf, Chf-Me-(99:1), und (95:5), gaben 114 mg amorphes Material.

3. *Trennung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts.* 1,978 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurden in üblicher Weise acetyliert und aufgearbeitet; das resultierende rohe Acetylierungsgemisch wurde an 75 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 200 ml Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–12, eluiert mit Be, Be-Chf-(9:1) und (7:3), gaben 43 mg amorphes Material; KEDDE-Reaktion negativ.

Fraktion 13, eluiert mit Be-Chf-(1:1) (84 mg), gab aus An-Ac 37 mg Kristalle vom Smp. 258–263° (*O-Acetyl-K*).

²⁴) J. SCHMUTZ, *Pharmac. Acta Helv.* **22**, 373 (1947).

Die Fraktionen 14 und 15, eluiert mit Be-Chf-(1:1) (384 mg), gaben aus Me-Ae 116 mg Kristalle vom Smp. 148–163°. Nach Papierchromatogramm Gemisch von O-Acetyl-K und O-Acetyl-L.

Fraktion 16, eluiert mit Be-Chf-(1:1) (75 mg), gab aus Me-Ae 36 mg Kristalle vom Smp. 219–223° (*O-Acetyl-L*).

Die Fraktionen 17 und 18–19, eluiert mit Be-Chf-(1:1) (102 mg), gaben aus Me-Ae 38 mg Kristalle vom Smp. 218–231°. Nach Papierchromatogramm Gemisch von O-Acetyl-L und Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid.

Fraktion 20, eluiert mit Be-Chf-(3:7) (52 mg), gab aus Me-Ae 34 mg Kristalle vom Smp. 218–223° (*Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid*).

Die Fraktionen 21–32, eluiert mit Be-Chf-(3:7), (1:9) und Chf (360 mg), gaben aus Me-Ae 73 mg Kristallgemisch vom Smp. 158–165° (nicht identifiziert).

Die Fraktionen 33–37, eluiert mit Chf, Chf-Me-(99:1) und (98:2), gaben 321 mg amorphes Material.

4. *Trennung des Chf-Alk-(3:2)-Extrakts*. 879 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt wurden in üblicher Weise acetyliert und aufgearbeitet. Das resultierende rohe Acetylierungsgemisch (1,10 g) wurde an 32 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 100 ml Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–8, eluiert mit Be, Be-Chf-(9:1) und (8:2) gaben 101 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 9–11, eluiert mit Be-Chf-(8:2) und (7:3) (171 mg) gaben aus Me-Ae 64 mg Kristalle vom Smp. 185–213° (*Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid*).

Die Fraktionen 12–24, eluiert mit Be-Chf-(1:1), (3:7), Chf und Chf-Me-(99:1), gaben 517 mg amorphes Material. Einige der Fraktionen enthielten Spuren von Kristallen, die weder isoliert noch identifiziert wurden.

III. Beschreibung der isolierten (kristallisierten) Stoffe

Periplocymarın (*Substanz A*). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 136–140°/209–211°; $[\alpha]_D^{24} = +29,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,887$ in Chf). Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und Papierchromatogramm identisch mit authent. Material.

O-Acetyl-Derivat. Aus Ae-Pe farblose Nadeln vom Smp. 137–142°; $[\alpha]_D^{21} = +42,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,136$ in Chf). Identisch mit authent. Material.

Cymarın (*Substanz B*). Nicht direkt isoliert, sondern nach Girardierung als *Strophanthidin* identifiziert.

Strophanthidin. Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 140–142°/230–235°; $[\alpha]_D^{25} = +42,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,758$ in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und Papierchromatogramm identisch mit authent. Material.

Cymarol (*Substanz C*). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 238–240°; $[\alpha]_D^{24} = +19,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,126$ in Me-W-(4:1)). Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und Papierchromatogramm identisch mit authent. Material.

O-Acetyl-Derivat amorph. Nach Papierchromatogramm identisch mit authentischem amorphem Material.

Cymarylsäure (*Substanz D*). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 154–157°; $[\alpha]_D^{23} = +21,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,380$ in Chf). Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelb (0'), orange (5'), orange (15'), rot (30') und rot-schwarz (18 Std.). UV.-Spektrum in Alk: $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB & LEVY positiv. Gewichtsverlust nach Trocknung (5 Std. bei 100°): 4,48; 4,73%. Ber. für 1,5 H₂O: 4,77%.

C ₃₀ H ₄₄ O ₁₀	Ber. C 63,85	H 7,87	O 28,28	– OCH ₃ 5,34%
(564,65)	Gef. „ 64,41	„ 8,10	„ 28,73	„ 5,64%

Methylierung von Cymarylsäure. Eine Lösung von 25 mg Cymarylsäure vom Smp. 154–157° in 1 ml abs. Me wurde mit ätherischem Diazomethan 1 Std. bei 22° stehengelassen. Nach Abdampfen, Aufnehmen in Chf und Waschen mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung und W, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen resultierten 25 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae 20 mg Kristalle vom Smp. 220–230°. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae reiner *Cymarylsäure-methylester* vom Smp. 225–226°; $[\alpha]_D^{22} = +56,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,098$ in Me). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 218 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,14$). Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ und Laufstrecke im Papier-

chromatogramm identisch mit authent. Material. Kein Gewichtsverlust nach Trocknung (5 Std. bei 100°).

$C_{31}H_{46}O_{10}$ (578,67) Ber. C 64,34 H 8,01 $-OCH_3$ 10,73% Gef. C 63,94 H 8,08 $-OCH_3$ 11,25%

50 mg Cymarylsäure-methylester vom Smp. 225–227° wurden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Das rohe Acetylierungsgemisch (50 mg) wurde an 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chf eluierten Fraktionen gaben 28 mg amorphes Material, das allen Kristallisationsversuchen widerstand, sich im Papierchromatogramm jedoch gleich wie authent. *O*-Acetyl-cymarylsäure-methylester verhielt.

Spaltung von Cymarylsäure mit 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1). 110 mg Cymarylsäure vom Smp. 154–157° wurden mit 10 ml 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) 25 Min. auf 80° nach der Methode von RANGASWAMI & T. REICHSTEIN²⁵) erwärmt. Nach Abdestillieren des Me im Vakuum wurde noch 1 Std. bei 60° (erst dann war die Nachhydrolyse beendet), dann bei 0° stehengelassen, worauf sich 45 mg Rohkristalle abschieden. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae 30 mg *Strophanthidinsäure* vom Smp. 174–177°; $[\alpha]_D^{25} = +54,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,029$ in Me). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{max} = 218 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$). JACOBS & COLLINS²⁶) fanden für das Halbhydrat der Strophanthidinsäure den Smp. 185–190°; $[\alpha]_D = +54,8^\circ$ (in Me). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), gelb (5'), orange (15'), farblos (30'), farblos (1 Std.).

Acetylierung von Cymarylsäure. 50 mg Cymarylsäure wurden wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (50 mg) wurde an 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Hauptmenge liess sich mit Chf und Chf-Me-(98:2) eluieren, blieb amorph, zeigte aber im Papierchromatogramm nur einen Fleck. Das gesamte Material wurde deshalb wie oben beschrieben mit CH_2N_2 behandelt. Das Rohprodukt (30 mg) lieferte auch nach Chromatographie an Al_2O_3 keine Kristalle. Die Hauptfraktionen zeigten im Papierchromatogramm nur einen, dem oben beschriebenen *O*-Acetyl-cymarylsäure-methylester entsprechenden Fleck.

Substanz E. Farbloses, amorphes Rohkonzentrat (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 10–25 und 33). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{max} = 217 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$ ber. auf Molgew. = 520). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB & LEVY waren negativ; Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : orange (0'), gelb (5'), braun (15'), orange (30'), orange (18 Std.). Behandlung mit Schneckenferment, mit 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) (25 Min. bei 80°) veränderten den Stoff nicht. Nach Behandlung mit KILIANI-Mischung kein Zucker nachweisbar.

Substanz F. Farbloses, amorphes Rohkonzentrat (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 10–25 und 33). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{max} = 217 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,20$ ber. auf Molgew. = 520). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB & LEVY waren negativ; Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 : grün (0'), grün (5'), grün (15'), gelb (30'), gelbgrün (1 Std.). Behandlung mit Schneckenferment, mit 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) (25 Min. bei 80°) veränderten den Stoff nicht.

Acetylierung von F. 25 mg amorphes Rohkonzentrat wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt lieferte aus Me-Ae 15 mg Kristalle vom Smp. 195–205°. Nach Umkristallisieren aus An-Ae reines *O*-Acetyl-F mit Doppel-Smp. 198–203°/253–258° in farblosen Nadeln. $[\alpha]_D^{19} = +35,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,937$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{max} = 217 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$ ber. auf Molgew. = 636). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grün (0'), (grün bis 5', dann braun bis 60'). Gewichtsverlust nach Trocknung (5 Std. bei 100°): 8,65%.

$C_{35}H_{50}O_{10}$ (630,75) Ber. C 66,64 H 7,99% Gef. C 66,90 H 7,93%
 $C_{34}H_{50}O_9$ (602,74) Ber. „ 67,76 „ 8,36%

Substanz G. Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 140–143°. $[\alpha]_D^{26} = +31,4^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,860$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{max} = 217 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,24$ ber. auf Molgew. = 534). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grün (0'), (grün bis 1 Std.). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB & LEVY negativ. Behandlung mit Schneckenferment oder mit 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) (25 Min. bei 80°) verändern den Stoff nicht. Nach Behandlung mit KILIANI-Mischung kein Zucker nachweisbar. Kein $-OCH_3$ nachweisbar.

$C_{29}H_{42}O_9$ (534,63) Ber. C 65,15 H 7,92% Gef. C 65,11 H 7,90%
 $C_{29}H_{44}O_9$ (536,64) Ber. „ 64,90 „ 8,26%

²⁵) S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949).

²⁶) W. A. JACOBS, *J. biol. Chemistry* **57**, 553 (1923); W. A. JACOBS & A. M. COLLINS, *ibid.* **65**, 491 (1925).

Acetylierung von G. 2 mg Substanz G wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt zeigte im Papierchromatogramm nur einen einzigen Fleck, der genau gleich das nachstehend beschriebene krist. O-Acetyl-G lieferte.

O-Acetyl-G (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 34–51; nach Acetylierung usw.). Aus Me-Ae farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 200–205°/263–268°. $[\alpha]_D^{24} = +27,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,973$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \mu$ ($\log \epsilon = 4,22$ ber. auf Molgew. = 644). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 gleich wie bei Substanz G.

Gewichtsverlust nach Trocknung (5 Std. bei 100°): 2%. Kein $-OCH_3$ nachweisbar.

$C_{35}H_{48}O_{11}$ (644,73)	Ber. C 65,20	H 7,50%	
$C_{35}H_{50}O_{11}$ (646,75)	Ber. „ 65,00	„ 7,79%	Gef. C 65,44 H 8,10%

Oxydationsversuch von O-Acetyl-G mit CrO_3 . Eine Lösung von 15 mg O-Acetyl-G in 1 ml Eisessig wurde mit 1,1 ml 2-proz. CrO_3 -Lösung in Eisessig 12 Std. bei 22° stehengelassen, worauf noch freies CrO_3 nachweisbar war. Nach Stehen mit einigen Tropfen Me während 16 Std. wurde im Vakuum eingedampft. Die übliche Aufarbeitung (statt HCl wurde H_2SO_4 verwendet) ergab 15 mg neutrale Anteile. Aus Me-Ae Kristalle vom Smp. 250–270°. Nach Umkristallisieren lag der Smp. bei 265–269°. Nach Misch-Smp. und Papierchromatogramm identisch mit Ausgangsmaterial.

Substanz H. Farbloses amorphes Rohkonzentrat (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 65–67 und 68–80). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \mu$ ($\log \epsilon = 4,22$ ber. auf Molgew. 534). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grün (0'), braun (5'), braun (15'), braun (30'), rot-schwarz (1 Std.). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB & LEVY negativ. Schneckenferment und 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) veränderten das Präparat nicht. Nach Behandlung mit KILIANI-Mischung kein Zucker nachweisbar.

Acetylierung von H. 40 mg amorphes Rohkonzentrat wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (45 mg) wurde an 1,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Be-Chf-(9:1) eluierten Fraktionen (18 mg) liessen sich mit Mühe 4 mg Kristalle vom Smp. 270–280° isolieren. Nach Umkristallisieren lag der Smp. bei 273–278°. Nach Misch-Smp. und Papierchromatogramm identisch mit nachstehend beschriebenem O-Acetyl-H.

O-Acetyl-H (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 34–51, 52–59 und 60–64). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 277–281°. $[\alpha]_D^{24} = +51,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,860$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \mu$ ($\log \epsilon = 4,16$ ber. auf Molgew. = 644). Farbreaktion mit H_2SO_4 (84-proz.): gelb (0'), orange (5'), grün (30'), blau (1 Std.).

Gewichtsverlust bei Trocknung (5 Std. bei 100°): 0,54, 1,15%. Kein $-OCH_3$ nachweisbar.

$C_{35}H_{48}O_{11}$ (644,73)	Ber. C 65,20	H 7,50%	
$C_{36}H_{50}O_{11}$ (646,75)	Ber. „ 65,00	„ 7,79%	Gef. C 65,41 H 8,85%

Substanz I (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Kristalle der Frakt. 84–86). Aus Me-Ae farblose Nadeln vom Smp. 248–251°. $[\alpha]_D^{20} = +7,4^\circ \pm 5^\circ$ ($c = 0,351$ in Alk). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \mu$ ($\log \epsilon = 4,23$ ber. auf Molgew. = 727). Reaktion nach WEBB & LEVY positiv. Die folgenden Reaktionen wurden mit einem amorphen Rohkonzentrat von Substanz I (aus Verteilungschromatogramm Nr. 2, Frakt. 81–107, exkl. Kristalle aus Fraktionen 84–86) durchgeführt.

Acetylierung von I. 150 mg amorphes Rohkonzentrat von Substanz I wie üblich acetyliert und aufgearbeitet. Chromatographie an Al_2O_3 lieferte keine Kristalle. Die Hauptfraktionen (eluiert mit Be-Chf-(1:1), Chf, Chf-Mc-(98:2) und (95:5)) zeigten im Papierchromatogramm wenigstens 4 Flecke. Nicht weiter untersucht.

Hydrolyse von I. 300 mg amorphes Rohkonzentrat des Substanz I wurden mit 30 ml 0,05-n. H_2SO_4 in Me-W-(1:1) 30 Min. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Me im Vakuum wurde noch 1 Std. bei 60° stehengelassen, hierauf mit Chf ausgeschüttelt. Die mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung und W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Chf-Auszüge gaben nach Eindampfen 72 mg neutrale Anteile. KEDDE-Reaktion nur schwach positiv. Nicht weiter untersucht. Die Na_2CO_3 -Auszüge und die Waschwasser wurden vereinigt, bei 0° mit konz. HCl bis zur kongosauren Reaktion versetzt und gründlich mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Nach Eindampfen resultierten 170 mg saure Anteile, die in 5 ml Me gelöst und mit 5 ml ätherischen Diazomethan bei 22° stehengelassen wurden. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Chf aufgenommen, mit 2-n. Na_2CO_3 -Lösung und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und wieder eingedampft. Es resultierten 110 mg

neutrales Material, das an 4 g Al_2O_3 chromatographiert wurde; zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 10 ml Lösungsmittel. Die mit Be-Chf-(1:1) und (3:7) eluierten Fraktionen gaben 32 mg amorphes Material. Die mit Be-Chf-(1:9) und Chf eluierten Fraktionen (54 mg) gaben aus Me-Ae 31 mg Kristalle vom Smp. 150–170°. Nach Umkristallisieren aus Me-Ae 25 mg *Methylester L. Ke 21* vom Smp. 176–178°. $[\alpha]_D^{20} = +49,6 \pm 2^\circ$ ($c = 1,150$ in Me). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$ ber. auf Molgew. 434,51). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), farblos (5'), blassrot (15'), farblos (30–60'). Reaktionen nach KELLER-KILIANI und WEBB-LEVY negativ.

O-Acetyl-K. Aus An-Ae farblose Nadeln vom Smp. 271–273°. $[\alpha]_D^{25} = +16,9 \pm 2^\circ$ ($c = 1,126$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217\text{--}218 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,12$ ber. auf Molgew. = 920). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : orange (0'–40'), dann farblos.

Nach Trocknung (5 Std. bei 100°) kein Gewichtsverlust.

$\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{O}_{18}$ (878,94)	Ber. C 60,13	H 7,11	O 32,76	–OCH ₃ 3,53%
$\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_{18}$ (880,95)	Ber. „ 59,99	„ 7,32	„ 32,68	„ 3,52%
$\text{C}_{46}\text{H}_{84}\text{O}_{19}$ (920,97)	Ber. „ 59,99	„ 7,00	„ 33,01	„ 3,37%
$\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{O}_{19}$ (922,95)	Ber. „ 59,85	„ 7,11	„ 33,94	„ 3,36%
	Gef. „ 59,41	„ 7,38	„ 32,55	„ 3,62%

O-Acetyl-L. Aus An-Ae farblose Nadeln vom Doppel-Smp. 167°/221–224°. $[\alpha]_D^{27} = +45,9 \pm 2^\circ$ ($c = 1,162$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,04$) und bei 300 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,47$). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : grün (0'–40'), dann grün bis schwarz. Reaktion nach WEBB & LEVY negativ.

Nach Trocknung (3 Std. bei 100°) kein Gewichtsverlust. Kein –OCH₃ nachweisbar.

$\text{C}_{47}\text{H}_{64}\text{O}_{20}$ (948,99)	Ber. C 59,48	H 6,80	O 33,72%	
$\text{C}_{47}\text{H}_{66}\text{O}_{20}$ (951,00)	Ber. „ 59,36	„ 7,00	„ 33,65%	Gef. C 59,06 H 7,09 O 33,79%

Hepta-O-acetyl-k-strophanthosid (O-Acetyl-M). Aus An-Ae farblose Nadeln vom Smp. 212–217°. $[\alpha]_D^{25} = +10,6 \pm 2^\circ$ ($c = 1,130$ in Chf). UV.-Spektrum in Alkohol: $\lambda_{\max} = 217 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,14$), Inflexion bei 300 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,62$). Reaktion nach WEBB & LEVY positiv. Nach Smp., Misch-Smp., Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Papierchromatogramm identisch mit authent. Material.

Nach Trocknung (3 Std. bei 100°) kein Gewichtsverlust.

$\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{O}_{28}$	Ber. C 57,63	H 6,69	O 35,68	–OCH ₃ 2,56%
(1167,18)	Gef. „ 57,22	„ 6,89	„ 35,30	„ 2,84%

Zusammenfassung

Bei einer erneuten sorgfältigen Analyse der Samenprobe von authentischem *S. hispidus* P. DC. wurde nach Einwirkung der sameneigenen Glucosidasen die 4 bekannten Monoglykoside Cymarylsäure (0,290%) (wahrscheinlich ein durch Autoxydation während der Lagerung der Samen bedingter Artefakt), Cymarol (0,200%), Periplocymarin (0,066%) und Cymarin (0,010%) und 5 neue Cardenolide, die als Subst. E (0,005%, amorph), Subst. F (0,019%, amorph), Subst. G (0,070%) und Subst. I (0,270%) bezeichnet wurden, isoliert. Cymarylsäure wurde erstmals aus pflanzlichem Material gewonnen. Bei Subst. I handelt es sich wahrscheinlich um das Glucosid der Cymarylsäure. Die Konstitution der Stoffe E, F, G und H wurde noch nicht aufgeklärt.

Beim Versuch, die genuinen Polyglykoside zu isolieren, liessen sich nur k-Strophanthosid (0,148%) und die beiden neuen Glykoside K (0,098%) und L (0,075%) in Form ihrer krist. Acetylderivate fassen.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass *S. hispidus* entgegen früheren Vermutungen die gleichen Hauptglykoside wie *S. kombé* enthält.