

89. Die Cardenolide der Samen von *Strophanthus vanderijstii* STANER [1]¹⁾**2. Mitteilung [2]. Trennung der wasserlöslichen Glykoside**

Glykoside und Aglykone, 254. Mitteilung [3]

von **K. Brenneisen, J. v. Euw, Ch. Tamm** und **T. Reichstein**

(22. II. 64)

Strophanthus vanderijstii STANER ist eine sehr seltene *Strophanthus*-Art, die bisher nur an wenigen Stellen im südlichen Kongo gefunden wurde. Im Jahre 1953 konnte uns P. R. H. CALLENS, Direktor des Botanischen Gartens Kisantu, 580 g reife Samen dieser Pflanze senden. In der ersten Mitteilung beschrieben LICHTI *et al.* [2] die Extraktion von 250 g dieses Materials. Nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der sameneigenen Fermente wurden die in Tab. 1 genannten Mengen an Extrakten erhalten.

Tabelle 1. *Mengen an Rohextrakten aus 250 g Samen von S. vanderijstii*

Petrolätherextrakt (= fettes Öl)	66,67 g entspr. 26,70%
Ätherextrakt (gereinigt)	2,20 g entspr. 0,88%
Chloroformextrakt	7,11 g entspr. 2,85%
Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt	1,55 g entspr. 0,62%

Über die Untersuchung der Ae- und Chf-Extrakte ist damals [2] berichtet worden. Es sind darin 19 Cardenolide papierchromatographisch nachgewiesen worden. Von diesen konnten 8 in Kristallen isoliert werden. Fünf dieser krist. Stoffe konnten mit bekannten Glykosiden identifiziert werden, die drei weiteren waren neu. Durch hydrolytische Spaltung gelang es, ihren Bau aufzuklären. Teilweise gelang dies auch bei 4 weiteren, nur in amorpher Form isolierten Glykosiden (α , B, α_{II} und β); für die sieben restlichen Stoffe (α_I , C_{II}, D_I, D_{III}, E_I, E_{II} und H) wurden hypothetische Formeln vorgeschlagen.

Hier wird über die Untersuchung des Chf-Alk-(2:1)Extrakts berichtet, der die stärker wasserlöslichen Komponenten enthält. Ausser den in Tab. 1 genannten 1,55 g standen dazu noch 2,88 g zur Verfügung, die aus 305 g Samen analog gewonnen worden waren. Dieses Material (4,43 g entspr. 555 g Samen) zeigte in Papierchromatogrammen²⁾, teilweise erst nach präparativer Vortrennung, insgesamt 12 Flecke, die mit den Buchstaben G, H, J, K, L, M, N³⁾, O, P₁, P₂, Q und R bezeichnet wurden (vgl. Fig. 1–3)⁴⁾. Drei dieser Flecke (L, M und Q) wurden, wie sich später zeigte, von meh-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 813.

²⁾ Entwickelt mit 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl [4]; dieses Reagens gibt mit allen Cardenoliden eine positive Reaktion. Empfindlichkeit im Papierchromatogramm ca. 0,002 mg, beim direkten Tüpfeln 0,0005 mg.

³⁾ N war nach dem UV.-Spektrum eines amorphen Konzentrats kein Cardenolid und wurde nicht weiter untersucht.

⁴⁾ Die Bezeichnungen G, H, J, K und L entsprechen denselben Flecken bei LICHTI *et al.* [2].

rerer Cardenoliden hervorgerufen, die in diesen Systemen dieselbe Laufstrecke hatten. Sie erhielten die Bezeichnungen L_1 , L_2 , L_3 , M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , Q_1 , Q_2 und Q_3 . Es waren somit mindestens 19 Cardenolide anwesend. In Spuren waren noch mindestens 7 weitere Tetranitrodiphenyl-positive Stoffe nachweisbar, auf die hier nicht eingegangen wird.

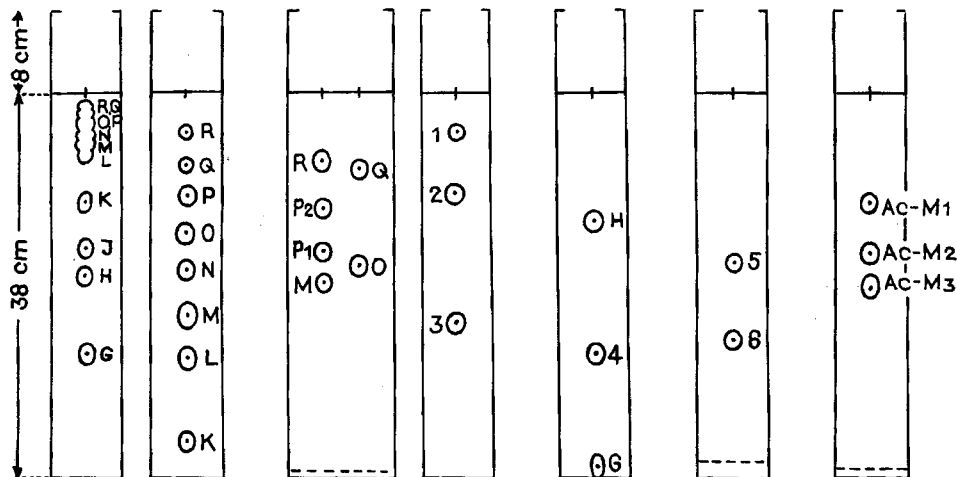


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

To-Bu-(2:1)/ W 15 Std. To-Bu-(1:1)/ W 18 Std. To-Bu-(2:5)/ W Front 6 $\frac{1}{4}$ Std. To-Chf-(4:1)-Pgl-W-(3:1) 4 Std. To-Bu-(4:1)/ W 16 Std. To-Bu-(8:1)/ W 4 Std. Be/Thio-diäthylenglykol 3 Std.

Fig. 1-7 sind Beispiele von Papierchromatogrammen⁶⁾. Ausführung absteigend auf WHATMAN 2 Papier, sonst nach früheren Angaben [6]²⁾, schematisiert, aber massgetreu, entwickelt mit 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl [4]. Wo keine Front (gestrichelt) eingezeichnet ist, wurde sie abtropfen gelassen. Beladung des Papiers jeweils mit ca. 35% ruhender Phase. 1 = Periplogenin, 2 = Odorosid H, 3 = Digitoxigenin, 4 = Desgluco-M₂, 5 = Emicymarin, 6 = Kwangosid. Fig. 7 zeigt die krist. O-Acetylderivate von M₁, M₂ und M₃.

Zur präparativen Trennung wurde das Gemisch zunächst in zwei Portionen (1,42 g und 2,89 g, entspr. total 531 g Samen) einer Verteilungschromatographie⁵⁾ im System Benzol-Butanol/Wasser unterworfen. Das Resultat ist aus den Fig. 8 und 9 sowie aus Tab. 5 und 6 ersichtlich.

Nur aus wenigen Fraktionen liessen sich reine Stoffe (besonders G, sowie kleinere Mengen von H, J und K) durch direkte Kristallisation gewinnen.

Daher wurden die aus beiden Verteilungschromatographien erhaltenen Fraktionen nach genauer Prüfung im Papierchromatogramm in 11 resp. 12 Gruppen zusammengefasst (vgl. Fig. 8 und 9 und Tab. 5 und 6). Jede Gruppe für sich wurde sorgfältig an SiO₂ chromatographiert, worauf sich ausser weiteren Mengen von G, H, J, K noch die Stoffe L_1 , L_2 , L_3 und M_1 in Kristallen isolieren liessen. Von den übrigen stär-

⁵⁾ Ausführung nach [5].

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

ker polaren Glykosiden konnten O und P₂ als amorphe aber papierchromatographisch reine Konzentrate erhalten werden, P₂ ausserdem als krist. O-Acetyl-Derivat. Aus der M-Gruppe konnten ferner nach Acetylierung noch die krist. Acetylderivate von

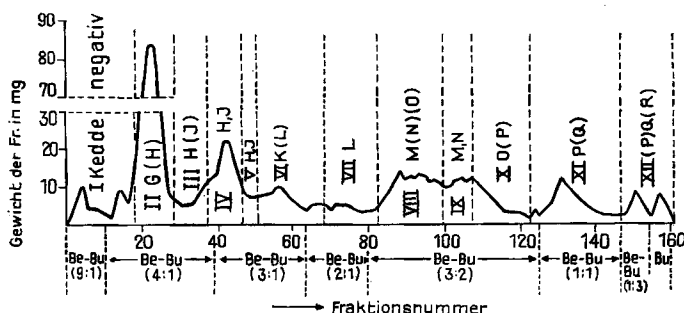


Fig. 8. Verteilungschromatographie I von 1,42 g Chf-Alk-(2:1)-Extr.

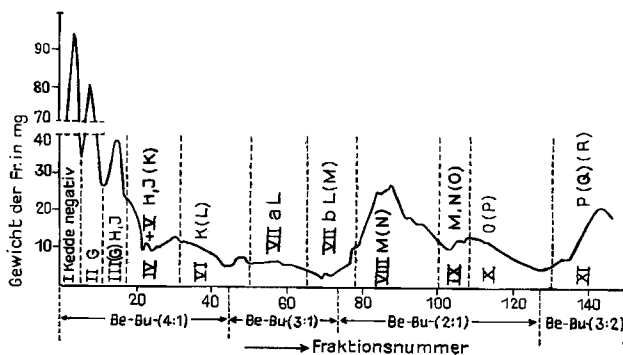


Fig. 9. Verteilungschromatographie II von 2,89 g Chf-Alk-(2:1)-Extr.

M₂ und M₃ abgetrennt werden. Die Glykoside M₄, M₅, O, P₁, Q₁, Q₂, Q₃ und R konnten weder in freier Form noch als Acetylderivat in Kristallen gefasst werden. Die Anwesenheit von M₄ und M₅ in der M-Gruppe wurde erst nach fermentativer Hydrolyse mit Schneckenenzym⁷⁾ entdeckt. Ebenso wurde erst nach einem solchen Abbau sichtbar, dass das papierchromatographisch einheitliche Q-Präparat aus den 3 Komponenten Q₁, Q₂ und Q₃ bestehen muss, denn es gab nach Fermentierung 3 Stoffe mit den Laufstrecken von Emicymarin, Kwangosid (vgl. Fig. 6) und L₁ = Kisantosid.

Tab. 2 gibt die Ausbeuten der in Kristallen isolierten Glykoside sowie eine Schätzung der wirklich vorhandenen Menge aller nachgewiesenen Stoffe. Vorgreifend sind dort bereits die Strukturen der identifizierten oder in ihrem Bau aufgeklärten neuen Stoffe angegeben (vgl. folgende Mitt. [9]). Orientierungshalber sind in der letzten Kolonne noch die absoluten R_f-Werte (auf M = 0,49 korrigiert) für das System To-Bu-(2:5)/W eingesetzt. Tab. 3 gibt die wichtigsten Eigenschaften und mutmasslichen Bruttoformeln [9] der in Kristallen isolierten Glykoside und der krist. O-Acetyl-

⁷⁾ Trockenpräparat aus dem Hepatopankreas-Saft der Weinbergschnecke *Helix pomatia*, vgl. [7]. Hergestellt nach [8].

Tabelle 2. Ausbeuten der aus 531 g Samen von *S. vanderijstii* in Kristallen oder in amorpher aber papierchromatographisch einheitlicher Form isolierten Stoffe, sowie Schätzung^{a)} der tatsächlich vorhandenen Mengen für alle nachgewiesenen Cardenolide

Bezeichnung und eventuelle Identifizierung oder vermutete Struktur				Krist. isoliert Menge in mg	Amorph aber pchr. einheitl. isoliert	Krist. O-Acetyl-derivat isoliert	Schätzung der in den Samen wirklich vorhand. Menge		Rf.-Wert in To-Bu- (2:5)/(W) ^{e)}
	bekannt	vermutl. neu	Bau abgekl. ^{b)}				in mg	in %	
G = Sarnovid [10]	+		+	561			700 ^{d)}	0,13	0,8
H = Periplogenin- β -D-glucosid [11]	+		+	22			120	0,023	0,74
J = Callengosid		+	-	65			180	0,034	0,71
K = Bipindaloid ^{e)}	+		+	56			150	0,028	0,62
L ₁ = Kisantosid		+	-	12			60	0,011	0,52
L ₂		+	-	0,5			20	0,004	
L ₃		+	-	1,2			20	0,004	
M ₁ = Sargenosid ^{f)} [14]	+		+	80			270	0,051	0,49
M ₂		+	-	-		+	50	0,009	
M ₃ = Odorotriosid G [15]	+		+	-		+	50	0,009	
M ₄ = Digluco-digitoxigenin		+	(+)	-			70	0,013	
M ₅ = Digluco-periplogenin		+	(+)	-			30	0,006	
O = Digluco-vanderosid		+	+	-	225		200	0,038	0,44
P ₁			-	-			50	0,009	0,41
P ₂ = Digluco-sarmentocymarin		+	+	-	314	+	300	0,057	0,29
Q ₁ = Digluco-kwangosid		+	(+)	-			40	0,007	0,20
Q ₂ = Digluco-emicymarin		+	(+)	-			40	0,007	
Q ₃ = Gluco-kisantosid (?)		+	(+)	-			60	0,011	
R				-			30	0,006	0,18

a) Rohe Schätzung auf Grund der Ausbeuten, sowie der Stärke der Flecke im Pchr.

b) + bedeutet, dass der Bau im wesentlichen abgeklärt ist, d. h. dass das Aglykon und die Zucker bekannt sind, ebenso die Reihenfolge bei Oligosacchariden. Bei den letzteren ist die Verknüpfung der Zucker untereinander in keinem Fall bewiesen. (+) bedeutet, dass der vermutliche Bau indirekt erschlossen wurde und vorwiegend durch papierchromatographische Ergebnisse gestützt ist.

c) Absolute Werte; da diese etwas schwanken, wurde auf M = 0,49 korrigiert.

d) Ausserdem waren im Ae- und Chf-Extr. noch ca. 0,65% des Samengewichts enthalten [2], so dass die totale Menge ca. 0,8% beträgt.

e) Hier erstmals isoliert; weitere Isolierung s. [12]; Strukturklärung s. [13].

f) Hier erstmals in Kristallen isoliert.

Derivate von H, J, K, M₁, M₂, M₃ und P₂; Fig. 10–11 die UV.-Spektren von H, J, K, L₁, M₁, O-Acetyl-M₁, O-Acetyl-M₂, O-Acetyl-M₃ und O-Acetyl-P₂; Tab. 4 die Farbreaktionen mit H₂SO₄.

Über die Identifizierungen der bekannten und die Strukturklärung der neuen Stoffe wird in der folgenden Mitteilung [9] berichtet; dort erfolgt auch die Diskussion der Resultate.

Tabelle 3. Die wichtigsten Eigenschaften der in Kristallen isolierten Stoffe, sowie der O-Acetyl-derivate von H, J, K, M₁, M₂, M₃ und P₂^{a)}

Substanz	Smp. [α] D	Gesicherte oder vermutliche Bruttoformel	Methoxy	Fluoreszenz-R. ^{b)}	Xanthhydrol-R. [I]	λ_{max} in m μ (log ϵ) ^{c)}
G Sarnovid	150–158°/215–224° [+ 7,6 \pm 1 Me]	C ₃₀ H ₄₆ O ₉	1	–	–	bekannt
H Periplogenin- β -D-glucosid	230–235°/259–262° [0 \pm 2 Me]	C ₂₉ H ₄₄ O ₁₀ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O (561,6)	–	–	–	217 (4,22)
Acetyl-H	122–145°	C ₃₇ H ₅₂ O ₁₄				
J Callengosid	255–256° [+ 29,8 \pm 2 Me]	C ₃₀ H ₄₆ O ₁₀ (566,6)	1	+	–	217 (4,20)
Acetyl-J	227–230° [– 8,8 \pm 3 Chf]	C ₃₆ H ₅₂ O ₁₃ + H ₂ O (?) C ₃₈ H ₅₄ O ₁₄ + H ₂ O (?)		+		
K Bipindalosid	167–169° [+ 15,2 \pm 2 Me]	C ₃₀ H ₄₆ O ₁₀ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O (575,6)	1	–	–	217 (4,19)
Acetyl-K	285–287° [+ 19,1 \pm 4 Chf]	C ₃₆ H ₅₂ O ₁₃		–		
L ₁ Kisantosid	175–185° [+ 27,7 \pm 3 Me]	C ₃₆ H ₅₆ O ₁₅ (?) (728,8)	1	+	–	219 (4,23)
L ₂	200–213°				+ ^{d)}	
L ₃	293–295°				–	
M ₁ Sargenosid	186–187° [– 25,6 \pm 3 Me]	C ₃₆ H ₅₆ O ₁₄ + H ₂ O (730,8)	1	–	–	217 (4,20)
Acetyl-M ₁	278–280° [– 6,5 \pm 3 Chf]	C ₄₈ H ₆₈ O ₂₀ + H ₂ O (983,0)		–	e)	217 (4,17)
Acetyl-M ₂	155–162° ^{f)} [– 20,8 \pm 2 Chf]	C ₅₆ H ₈₀ O ₂₅ (?) (1153,2)		–	e)	217 (4,21)
Acetyl-M ₃ Octa-O-acetyl-odorotriosid-G	230–233° [– 18,6 \pm 3 Chf]	C ₅₈ H ₈₂ O ₂₆ (1195,2)		–	e)	217 (4,17)
Acetyl-P ₂ Octa-O-acetyl-digluco-sarmen-tocymarin	207–237° ^{f)} [– 28,4 \pm 2 Chf]	C ₅₈ H ₈₂ O ₂₆ (1195,2)	1	–	e)	217 (4,17)

a) + ist positives, – negatives Resultat, offenes Feld bedeutet Reaktion nicht ausgeführt. Mit (?) besonders unsichere Bruttoformeln.

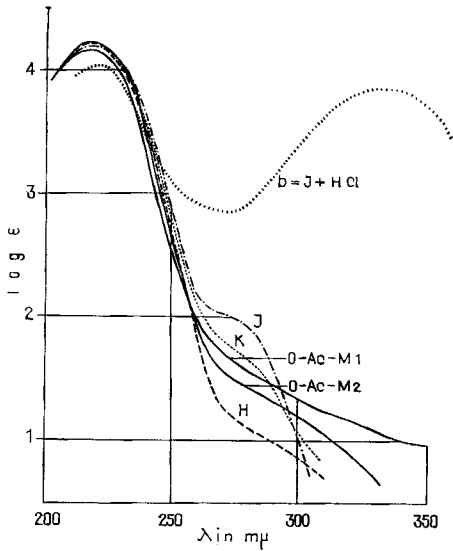
b) Reaktion von PSEZ zum Nachweis von 16-Hydroxy-, 16-Acyloxy- und 16-Dehydro-cardenoliden, vgl. [16]; Ausführung auf Papier, vgl. [17].

c) Berechnet auf angegebene Formel.

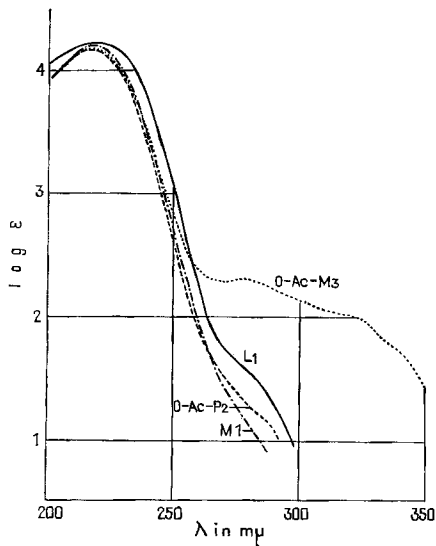
d) Wegen Substanzmangel musste die Reaktion an einem amorphen Gemisch von L₂ + L₃ ausgeführt werden, sie war positiv. Da krist. L₃ negativ reagiert, wird vermutet, dass die positive Reaktion von L₂ stammt; sie könnte aber auch von einer KEDDE-negativen Verunreinigung herrühren.

e) Bei O-Acetylderivaten ist die Xanthhydrolprobe unzuverlässig. Eindeutig positiv reagierten die folgenden amorphen Präparate: M-Gemisch, O, P₂ und Q-Gemisch.

f) Zähflüssig, Schmelzvorgang undeutlich sichtbar.

Fig. 10. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol⁸⁾

- H = Periplogenin- β -D-glucosid;
 J = Callengosid;
 K = Bipindalosid;
 O-Ac-M₁ = Hexa-O-acetyl-sargenosid;
 O-Ac-M₂ = O-Acetyl-M₂;
 b = Anhydrocallengosid (Rohprodukt aus J + konz. HCl bei 0°), Maxima bei 335 m μ (log ϵ = 3,88) sowie bei 219 m μ (log ϵ = 4,04)

Fig. 11. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol⁸⁾

- L₁ = Kisantosid;
 M₁ = Sargenosid;
 O-Ac-M₃ = Octa-O-acetyl-odorotriosid G;
 O-Ac-P₂ = Octa-O-acetyl-diglucosarmentocymarin

Für die Beschaffung von Pflanzenmaterial standen uns Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT in Bern) zur Verfügung. Einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit erhielten wir vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Es sei auch hier für diese Hilfe bestens gedankt.

Wir danken Herrn Dr. EK. WEISS auch hier bestens für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

⁸⁾ Aufgenommen von den Herren Dr. P. ZOLLER und G. ROTZLER mit einem UNICAM SP 500 Spektrophotometer und IP 28 Photomultiplikator.

Tabelle 4. Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 ^{a)}

Zeit	H = Periplogenin- β -D-glucosid	J = Callengosid	O-Acetyl-J
5''	gelborange		
30–60''	orange	blutrot ^{c)}	farblos ^{e)}
3–10'	braunorange, R. ^{b)} rosa	intensiv karminrot	orange-violett
30'	braunrot, R. violett	intensiv karminrot	karminrot
60'	rotviolett, R. blau	intensiv karminrot	karminrot
90'	blau	intensiv karminrot	dunkel karminrot
2h	blau	intensiv karminrot	graubraun
4h	grünlich blau	dunkel karminrot	
6h		schmutzig bordeaux	
	K = Bipindalosid ^{d)}	O-Acetyl-K	L ₁ = Kisantosid
1'	eigelb	zitronengelb	gelborange ^{e)}
5'	eigelb	gelb	bräunlich orange
10'	schmutzig gelb	bräunlich gelb	braunorange
30'	bräunlich gelb, R. violett	grau mit Violetstich	braunorange
60'	bräunlich gelb, R. violett	grau mit Violetstich	braunrot
90'	violett mit Gelbstich	blauviolettgrau	braunrot
2–3h	violett	violett	weinrot
5–9h			dunkelviolett
	L ₂	L ₃	M ₁ = Sargenosid
1–2'	braungelb	hellgelb	gelb
5'	hellbraun mit Orangestich	hellgelb	gelb
10'	rötlich braun	hellgelb	gelb
30'	rötlich braun	hellgelb, R. dunkel	eigelb
60'	rötlich braun	hellgelb, R. dunkel	bräunlich gelb
2h	rötlich braun	hellgelb, R. dunkel	olivgrün
3h	grau mit Violetstich	hellgelb, R. dunkel	olivgrün
5h	grau mit Violetstich	hellgelb, R. grünlich	grau
9h	grau	grünlich-grau	
	O-Acetyl-M ₁	O-Acetyl-M ₂	O-Acetyl-M ₃ = Octa-O-acetyl-odorotriosid-G
1'	orange gelb	dunkelgrün	graugelb
5'	zitronengelb	blaugrün	hellgelborange
10'	zitronengelb	blau	gelbbräunlich
30'	zitronengelb, R. grün	blau	braunorange
60'	gelbgrün, R. blau	graublau	violett
2h	blau	graublau	violett
5h	blau	hell graublau	hell violett
9h	grau		

a) Ca. 0,1 mg Kristalle auf Vertiefung von weisser Porzellan-Tüpfelplatte mit 0,05 ml 84-proz. H_2SO_4 rasch verrieben und offen stehengelassen.

b) R. = Rand.

c) Im langwelligen UV. (366 m μ) leuchtend hellblaue Fluoreszenz.

d) Genau gleiche Färbungen gibt Bipindosid, Helv. 43, 1570 (1960).

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze in benutzter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber ca. $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes bemerkt, 12 Std. bei 0,01 Torr und 90° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf (oder anderem Lösungsmittel, wie angegeben), Waschen mit 2N HCl, 2N Na_2CO_3 und W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum.

Ausführung der Adsorptionschromatographie nach der Durchlaufmethode [19] an SiO_2 ⁹⁾ oder Al_2O_3 , das von Alkali befreit [20] aber bei 180° reaktiviert wurde. Verteilungschromatographie [5], Papierchromatographie der Cardenolide [6] und Zucker (Entwicklung mit Anilinium-hydrogenphthalat) [21], KEDDE-Reaktion [22]¹⁰⁾, und KELLER-KILIANI-Reaktion¹¹⁾ nach früheren Angaben.

Es werden die folgenden *Abkürzungen* benützt: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, Fr. = Fraktion(en), Me = Methanol, ML = eingedampfte Mutterlauge, Pe = Petroläther, Pgl = Propylenglykol, Pchr = Papierchromatogramm und Papierchromatographie, Pn = Pentan, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser.

Milde saure Hydrolyse im Mikromaßstab (ausgeführt nach [17]). 1 mg Glykosid wurde in 0,1 ml Me gelöst, mit 0,1 ml 0,1N H_2SO_4 versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit 0,1 ml W verdünnt, das Me im Vakuum entfernt und noch 30 Min. auf 65° erwärmt, abgekühlt und 2mal mit je 2 ml Ae-Chf-(3:1) ausgeschüttelt. (Die verbleibende wässrige Lösung kann, mit $BaCO_3$ neutralisiert, zur Prüfung auf Desoxyzucker dienen oder zur Prüfung auf unverändertes Ausgangsmaterial mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt werden.) Die Ae-Chf-Auszüge wurden mit $KHCO_3$ -Lösung und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Rückstand = rohes Genin.

Hydrolyse mit HCl in Aceton nach MANNICH & SIEWERT [24] *im Mikromaßstab*. 1 mg Glykosid wurde ein 0,1 ml einer Mischung von 99 ml An mit 1 ml konz. HCl gelöst und verschlossen im Dunkeln einige Tage stehengelassen. Zur orientierenden Kontrolle im Pchr wird ein Tropfen direkt auf das präparierte Papier gebracht. Zur präparativen Aufarbeitung wird mit 0,1 ml W versetzt, das Aceton im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 0,1 ml Me versetzt und 30 Min. auf 60° erwärmt. Dann wird das Me im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Chf, dann mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig $KHCO_3$ und W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge werden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand dient zum Pchr.

Hydrolyse mit Schneckenferment im Mikromaßstab. 1 mg Glykosid wurde in 0,3 ml W gelöst, mit 5 mg Schneckenferment-Trockenpräparat⁷⁾ und einem Tropfen To versetzt und nach guter Durchmischung 5–10 Tage bei 35° unter CO_2 verschlossen stehengelassen. Dann wurde abgekühlt, mit 2 ml abs. Alk versetzt, das ausgeflockte Ferment abfiltriert und mit abs. Alk nachgewaschen. Das im Vakuum eingedampfte Filtrat wurde in 0,2 ml W aufgenommen und zuerst mit je 3 ml Chf, dann 2mal mit je 3 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die im Gegenstrom mit W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge wurden eingedampft. Die verbleibende wässrige Phase diente zur Prüfung auf *D*-Glucose.

Energische saure Hydrolyse mit KILIANI-Mischung im Mikromaßstab zum Nachweis der Zucker. Ausführung wie früher beschrieben [25]. Die mit möglichst wenig gewaschenem Anionenaustauscher (Amberlite IR-4B in HO-Form) von HCl befreite essigsäure wässrige Phase wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Me aufgenommen und zur Pchr auf das präparierte Papier getropft.

Chromatographien. – *Erste Verteilungschromatographie* (vgl. Fig. 8). Eine Säule Nr. 2 [5] wurde mit 700 g Kieselgur-Wasser-(1:1) [5] in Be-Bu-(9:1) gefüllt und mit Be-Bu-(9:1) gründlich nachgewaschen. 1,42 g Extrakt (entspr. 250 g Samen) wurden in 7 ml W gelöst und mit 7 g

⁹⁾ SiO_2 engporig 0,15–0,3 mm gekörnt «für Chromatographie», bezogen von Dr. BENDER & Dr. HOBEIN AG, Zürich 42.

¹⁰⁾ Meist als Tüpfelprobe auf Papier ausgeführt [6]. Alle Cardenolide geben dabei eine blauviolette Färbung. Empfindlichkeit ca. 0,003 mg Cardenolid.

¹¹⁾ Ausführung in homogener Lösung nach [23].

trockenem gereinigtem Kieselgur vermisch auf die Säule gegeben. Dann wurde sofort mit der Chromatographie begonnen. Jede Fr. entspricht 150 ml Eluat; Laufgeschwindigkeit 18,8 ml pro Std.; Resultat vgl. Tabelle 5.

Tabelle 5. Verteilungschromatographie I von 1,42 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus 250 g Samen von *Strophanthus vanderijstii* STANER

Fr. Nr.	Lösungsmittel Bc-Bu	Gruppe	Eindampfrückstand roh		Kristalle		Flecke im Pchr	Weitere Verarbeitung				
			Menge in mg	KEDDE-R. bzw. Flecke im Pchr ¹²⁾	Menge in mg	Smp.						
1– 9 10– 17	9:1 4:1	I	76	negativ				verworfen				
18– 27	4:1								II	465	G, (H)	399
28– 36	4:1	III	55	H, (J)	–				Chrom. 10			
37– 38	4:1	IV	146	H, (J)	5,8	235–244°	H	65 mg der ML zu Verteilung				
39– 41	3:1								H, J	19	225–242°	H, J
42–45	3:1								H, J	22	244–252°	J
46– 48	3:1	V	26	H, J	–				Chrom. 10			
49– 62	3:1	VI	93	K, (L)	2,5	167–171°	K	ML zu				
63– 67	2:1								0,8	210–261°	Chrom. 12	
68– 79	2:1	VII	60	L	–			Chrom. 13				
80– 81	3:2											
82– 98	3:2	VIII	185	M, (N), (O)	–				Chrom. 15			
99–106	3:2	IX	86	M, N	–				Chrom. 16			
107–121	3:2	X	95	O, (P)	–				Chrom. 19			
122–124	3:2	XI	124	P, ((Q))	–			Chrom. 20				
125–147	1:1											
148–154	1:3	XII	87	(P), Q, (R)	–			Chrom. 21				
155–160	0:1											

Zweite Verteilungschromatographie (vgl. Fig. 9). 2,89 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. (entspr. 305 g Samen) wurden mit 65 mg ML der Fr. 37–45 Tabelle 5 vereinigt und an einer gleichen Säule mit 780 g Kieselgur-Wasser genau gleich chromatographiert. Jede Fr. entspr. 160ml Eluat; Laufgeschwindigkeit 20 ml pro Std.; Ergebnis vgl. Tabelle 6.

Chromatographie 8¹³⁾. Fr. 11–12 sowie ML der Fr. 13–16 von Verteilung II, Gruppe III, (total 136 mg) wurden an 5 g SiO₂ chromatographiert (je 10 ml Lösungsmittel pro Fr.).

Fr. 1–2 (eluiert mit Chf-Me von 2–4% Me-Gehalt) gaben nur 3 mg KEDDE-negatives Material (verworfen).

Fr. 3–4 (5,5 mg, eluiert mit Chf-Me von 6–10% Me-Gehalt) enthielten G und H, gaben aber keine Kristalle (nicht getrennt).

Fr. 5–6 (35 mg, eluiert mit Chf-Me von 15–22% Me-Gehalt) gaben aus An-Ae 7 mg krist. J, Smp. 250–256°.

Fr. 7–13 (72 mg, eluiert mit Chf-Me von 30–70% Me-Gehalt) gaben aus An-Ae 5,5 mg krist. H. Smp. 240–246°. Die ML ging zu Chromatographie 10.

¹²⁾ In Klammern schwache, in Doppelklammern sehr schwache Flecke.

¹³⁾ Die Chromatographien werden von 8–21 numeriert, entsprechend den Tabellennummern der Dissertation.

Tabelle 6. Verteilungschromatographie II von 2,89 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus 305 g Samen von *Strophanthus vanderijstii* STANER

Fr. Nr.	Lösungs- mittel Be-Bu	Gruppe	Eindampfrückstand		Kristalle		Flecke im Pchr	Weitere Verarbeitung
			roh Menge in mg	KEDDE-R. bzw. Flecke im Pchr ¹²⁾	Menge in mg	Smp.		
1- 4	4:1	I	222	negativ	—			verworfen
5- 10	4:1	II	332	G	162	149-158°/ 215-222°	G	Endprodukt
11- 16	4:1	III	194	(G), H, J	47	230-260°	J, (H)	ML (136 mg) zu Chrom. 8
17- 30	4:1	IV+V	189	H, J, (K)	18	250-252°	J	ML (126 mg) zu Chrom. 9
31- 44 45- 49	4:1 } 3:1 }	VI	165	K, (L)	3,1	240-245° Nadeln	negativ	ML (140 mg) zu Chrom. 11
50- 64	3:1	VIIa	95	L	—			Chrom. 13
65- 73 74- 77	3:1 } 2:1 }	VIIb	47	L, ((M))	—			Chrom. 14
78- 99	2:1	VIII	411	M, ((N))	—			Chrom. 15
100-107	2:1	IX	95	M, N, (O)	—			Chrom. 16
108-127 128-129	2:1 } 3:2 }	X	192	O, (P)	—			Chrom. 19
130-148	3:2	XI	251	P, ((Q)), (R)	—			Chrom. 20

Die Verteilung musste nach Fr. 148 wegen Krankheit abgebrochen werden. Aus der Säule liessen sich mit Me noch 760 mg Material eluieren, das noch KEDDE-positiv war, aber nicht mehr getrennt werden konnte.

Chromatographie 9. Die 126 mg ML der Fr. 17-30 von Verteilung II, Gruppe IV und V, wurden analog an 5 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1-2 (3,5 mg, eluiert mit Chf-Me von 2-3% Me-Gehalt) gaben 3,5 mg KEDDE-negatives Material (verworfen).

Fr. 3-4 (6 mg, eluiert mit Chf-Me von 3-4% Me-Gehalt) enthielten wenig J, gaben aber keine Kristalle.

Fr. 5-7 (35 mg, eluiert mit Chf-Me von 8-12% Me-Gehalt) enthielten H, J, (K) und gaben aus An-Ae 15 mg krist. J, Smp. 249-254°.

Fr. 8-13 (85 mg, eluiert mit Chf-Me von 15-65% Me-Gehalt) enthielten H und J; wurden für Chromatographie 10 benützt.

Fr. 14-16 (5 mg, eluiert mit Chf-Me-(35:65)) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Chromatographie 10. Die H-haltigen Fr. 28-36 und 46-48 aus Verteilung I, Gruppe III und V, sowie Fr. 7-13 von Chromatographie 8 und Fr. 8-13 von Chromatographie 9, wurden vereinigt (220 mg) und an 11 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1-7 (11,3 mg, eluiert mit Chf-Me von 2-10% Me-Gehalt) waren nur schwach schwach KEDDE-positiv (verworfen).

Fr. 8-14 (56 mg, eluiert mit Chf-Me von 10-15% Me-Gehalt) enthielten Spur G, wenig H und J; sie gaben aus An-Ae 2 mg reines J, Smp. 248-252°.

Die Fr. 15-19 (64 mg, eluiert mit Chf-Me von 15-20% Me-Gehalt) enthielten H und wenig J; sie gaben aus An-Ae 11 mg reines H, Smp. 239-245°.

Die Fr. 20-25 (45 mg, eluiert mit Chf-Me von 20-25% Me-Gehalt) enthielten H, wenig J und Spur K und gaben keine Kristalle.

Die Fr. 26–36 (35 mg, eluiert mit Chf-Me von 25–70% Me-Gehalt) gaben nur sehr schwache KEDDE-Reaktion.

Chromatographie 11. Die K-haltigen Fr. 31–49 der Verteilung II, Gruppe VI, (140 mg) wurden an 7 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–6 (10,8 mg, eluiert mit Chf-Me von 2–6% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Fr. 7–9 (34 mg, eluiert mit Chf-Me von 8–12% Me-Gehalt) enthielten nur K und gaben aus Me-An-W 17 mg krist. K, Smp. 164–167°.

Fr. 10–14 (57 mg, eluiert mit Chf-Me von 14–30% Me-Gehalt) zeigten im Pchr. neben K noch 3 Flecke; sie dienten zur Chromatographie 12.

Die Fr. 15–16 (25,5 mg, eluiert mit Chf-Me von 40–50% Me-Gehalt) zeigten 2 nicht identifizierte Flecke.

Die Fr. 17–21 (18 mg, eluiert mit Chf-Me von 60–70% Me-Gehalt) zeigten einen stationären Fleck.

Chromatographie 12. Die K-haltigen Fr. 49–67 von Verteilung I, Gruppe VI, und die Fr. 10–14 von Chromatographie 11 (total 150 mg) wurden an 8 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–7 (8 mg, eluiert mit Chf-Me von 2–10% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Die Fr. 8–13 (66 mg, eluiert mit Chf-Me-(9:1)) zeigten im Pchr. nur K und gaben aus An-Ae-W 35 mg krist. K, Smp. 167–169°.

Fr. 14 (3 mg, eluiert mit Chf-Me-(9:1)) zeigte im Pchr neben K noch zwei Flecke.

Fr. 15–24 (68 mg, eluiert mit Chf-Me von 12–35% Me-Gehalt) zeigten im Pchr 3 nicht identifizierte Flecke (kein K) und gaben aus Me-Ac 0,5 mg Kristalle, Smp. 225–230° (nicht identifiziert).

Die Fr. 25–28 (14 mg, eluiert mit Chf-Me von 40–70% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur einen stationären Fleck und gaben keine Kristalle.

Chromatographie 13 (Gruppe VII + VIIa). Die L-haltigen Fr. 68–72 und 79–81 von Verteilung I und die Fr. 50–64 von Verteilung II (total 131 mg) wurden an 7 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1 (eluiert mit Chf-Me-(98:2)) gab nur 0,3 mg KEDDE-negatives amorphes Material.

Fr. 2–9 (10,8 mg, eluiert mit Chf-Me von 3–13% Me-Gehalt) gab eine Spur Kristalle, KEDDE-negativ.

Fr. 10–13 (50 mg, eluiert mit Chf-Me von 15–20% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den L-Fleck; sie gaben aus W 9 mg krist. L₁, Smp. 177–185°.

Fr. 14 (13,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(4:1)) wurde mit 0,3 ml abs. Py und 0,2 ml Ac₂O 15 Std. bei 35° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 15 mg Acetylierungsprodukt, das aber keine Kristalle lieferte.

Fr. 15 (10,3 mg, eluiert mit Chf-Me-(4:1)) gab aus feuchtem Me-Ae ca. 1 mg L₂, Smp. 200–213°.

Fr. 16–28 (41 mg, eluiert mit Chf-Me von 20–50% Me-Gehalt) gaben keine Kristalle.

Chromatographie 14. Die L-haltigen Fr. 65–77 aus Verteilung II, Gruppe VIIb, wurden an 2,4 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–6 (eluiert mit Chf-Me von 4–13% Me-Gehalt) gaben nur 4 mg KEDDE-negatives Material (verworfen).

Fr. 7–8 (5,7 mg, eluiert mit Chf-Me von 15–16% Me-Gehalt) gaben im Pchr nur den L₁-Fleck, aus W 2,5 mg krist. L₁.

Fr. 9–15 (17 mg, eluiert mit Chf-Me von 17–30% Me-Gehalt) zeigten im Pchr einen Doppelfleck (L₁ + L₂), aus Me-An 1,2 mg krist. L₃, Smp. 293–295°.

Fr. 16–22 (14 mg, eluiert mit Chf-Me von 35–50% Me-Gehalt) zeigten im Pchr einen Doppelfleck (L₁, (L₂), L₃), gaben aber keine Kristalle.

Chromatographie 15 (Gruppe VIII). Die M-haltigen Fr. 82–98 aus Verteilung I (150 mg) und Fr. 78–99 aus Verteilung II (408 mg), total 558 mg, wurden an 30 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–9 (9,4 mg, eluiert mit Chf-Me von 2–13% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Fr. 10–14 (13,4 mg, eluiert mit Chf-Me von 14–18% Me-Gehalt) zeigten im Pchr 2 nicht identifizierte Flecke und gaben keine Kristalle.

Fr. 15–19 (190 mg, eluiert mit Chf-Me von 19–22% Me-Gehalt) zeigten im Pchr einen langen M-Fleck. Sie gaben aus Alk 55 mg krist. M₁, Smp. 186–187°. Die ML wurde acetyliert, vgl. Chromatographie 18.

Fr. 20 (59,2 mg, eluiert mit Chf-Me-(77:23)) zeigte im Pchr nur den Fleck M; sie wurde acetyliert und gab O-Acetyl-M₂, vgl. Chromatographie 17.

Fr. 21 (59 mg, eluiert mit Chf-Me-(76:24)) zeigte im Pchr nur den M-Fleck; sie wurde acetyliert und gab O-Acetyl-M₂.

Fr. 22 (54 mg, eluiert mit Chf-Me-(75:25)) zeigte im Pchr nur den M-Fleck. Eine Probe (14 mg) wurde acetyliert und gab etwas krist. O-Acetyl-M₂ (siehe unten); eine weitere Probe (30 mg) wurde mild hydrolysiert und gab etwas krist. Periplogenin (siehe unten); eine dritte Probe (10,5 mg) wurde mit Schneckenferment hydrolysiert, worauf sich im Pchr 4 rascher wandernde Flecke zeigten (siehe unten). Danach dürfte Fr. 22 die Stoffe M₂, M₃, M₄ und M₅ sowie vermutlich noch ein Periplogeninderivat enthalten haben, das einen 2-Desoxyzucker an dieses Genin gebunden enthält.

Fr. 23 (49 mg, eluiert mit Chf-Me-(74:26)) zeigte im Pchr nur den M-Fleck. Acetylierung (siehe unten) gab O-Acetyl-M₃.

Fr. 24 (34 mg, eluiert mit Chf-Me-(72:28)) zeigte im Pchr nur den M-Fleck. Acetylierung (siehe unten) gab O-Acetyl-M₃.

Fr. 25 (19 mg, eluiert mit Chf-Me-(70:30)) zeigte im Pchr nur den M-Fleck.

Fr. 26–27 (33,7 mg, eluiert mit Chf-Me von 32–35% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den M-Fleck. Eine Probe (5 mg) von Fr. 26 wurde mit Schneckenferment hydrolysiert (siehe unten) und gab Odorosid H, Digitoxigenin und ein drittes Spaltstück.

Fr. 28–29 (15,4 mg, eluiert mit Chf-Me von 40–45% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den M-Fleck; sie wurden zusammen mit Fr. 32–33 mild hydrolysiert. Siehe unten.

Fr. 30–31 (9,6 mg, eluiert mit Chf-Me von 50–55% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den M-Fleck. Acetylierung gab O-Acetyl-M₃ (4 mg Kristalle).

Fr. 32–33 (11 mg, eluiert mit Chf-Me-(2:3)) zeigten im Pchr nur den M-Fleck; sie dienten zur milden Hydrolyse.

Die Fr. 34–38 (26,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(3:3)) waren KEDDE-negativ: sie gaben aus Alk 6,5 mg Kristalldrüsen, Smp. 289–292° (nicht untersucht).

Die Fr. 39–40 (eluiert mit Chf-Me-(2:3)) gaben nur noch 4 mg KEDDE-negatives Material.

Acetylierung von M-Fractionen. – Fr. 20 von *Chromatographie 15*. 57 mg dieses Materials wurden mit 0,9 ml abs. Py und 0,6 ml Ac₂O 24 Std. auf 35° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 72 mg neutrales Rohprodukt. Chromatographie 17 (siehe unten) gab krist. O-Acetyl-M₂.

Fr. 21 von *Chromatographie 15*. 53 mg Material wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (72 mg) gab aus Me-W-(3:1) 23 mg O-Acetyl-M₂ in farblosen Blättchen, aus An-Pn feine Nadelchen, Smp. 152–160° (undeutlich, da sehr zähflüssig).

Fr. 22 von *Chromatographie 15*. 14 mg Material lieferten 19,5 mg rohes Acetylderivat. Aus Me-W 8 mg Kristalle. Umkristallisieren aus An-Pn gab wenig reines O-Acetyl-M₂ in feinen Nadelchen, Smp. 150–162° (zähflüssig).

Fr. 23 von *Chromatographie 15*. 9 mg Material lieferten 14 mg rohes Acetylderivat. Aus feuchtem An-Ae sehr feine Nadeln, Smp. 198–220°. Umkristallisieren aus Me-Ae lieferte 3 mg O-Acetyl-M₃, Smp. 222–232°. Die ML (11 mg) wurde an Al₂O₃ chromatographiert (vgl. Chrom. 17).

Fr. 24 von *Chromatographie 15*. 30 mg Material gaben 42 mg rohes Acetylderivat. Aus feuchtem Me-Ae 13 mg wollige Nadeln, Smp. 226–232°. Umkristallisieren aus An-Pn lieferte 4 mg O-Acetyl-M₃ in feinen Nadeln, Smp. 230–233°.

Milde Hydrolyse von M-Fractionen aus Chromatographie 15. – Fr. 22 von *Chromatographie 15*. 20 mg Material wurden nach Vorschrift (vgl. Einleitung Exp. Teil) mit 0,05N H₂SO₄ in 50-proz. Me hydrolysiert. Die Aufarbeitung gab 7 mg Chf-Ac-Extrakt. Aus Me-Ae 3,5 mg farblose, zu Drüsen vereinigte kleine Prismen, Smp. 239–243°. Nach Mischprobe, Farbreaktion und Pchr identisch mit Periplogenin.

Fr. 28–29 und 32–33 von *Chromatographie 15*. Die vereinigten 4 Fr. (zusammen 26 mg) wurden wie oben hydrolysiert. Erhalten wurden 5 mg Chf-Ae-Extrakt. Aus Me-Ae 1,8 mg krist. Periplogenin, Smp. 238–241°; nach Mischprobe, Farbreaktionen und Pchr identisch mit authentischem Material.

Fermentative Hydrolyse von M-Fractionen aus Chromatographie 15. – Fr. 22 aus *Chromatographie 15*. 10,5 mg Fr. 22 wurden in 2,5 ml W mit 50 mg Schneckenferment-Trockenpräparat⁷⁾ und 1 Tropfen Toluol 6 Tage bei 35° stehengelassen. Die Aufarbeitung gab 6,4 mg Chf-Extr. und 1,9 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Der erstere gab im Pchr drei Flecke (Nr. 1, 2, 3 in Fig. 4) mit Lauf-

strecken wie Digitoxigenin, Periplogenin und Odorosid H. Der Chf-Alk-(2:1)-Extr. gab im Pchr nur einen nicht identifizierten Fleck (Nr. 4 in Fig. 5) mit Laufstrecke zwischen G und H.

Fr. 26 von Chromatographie 15. 5 mg Fr. 26 wurden in 1,5 ml W mit 25 mg Schneckenferment-Trockenpräparat wie oben behandelt. Erhalten wurden 2,2 mg Chf-Extr. und 0,8 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. Der erstere gab aus An-Ae 0,6 mg krist. Odorosid H, Smp. 216–218°; nach Mischprobe, Farbreaktionen und Pchr identisch mit authentischem Material. Die ML zeigte im Pchr neben Odorosid H nur den Digitoxigenin-Fleck. Der Chf-Alk-(2:1)-Extr. gab im Pchr wieder nur den nicht identifizierten Fleck (Nr. 4 in Fig. 5) mit Laufstrecke zwischen G und H. In der wässrigen Phase liess sich im Pchr nur Glucose feststellen.

Chromatographie 16 (Gruppe IX). – Fr. 99–106 (71 mg) aus Verteilung I und Fr. 100–107 (92 mg) aus Verteilung II (total 163 mg) wurden an 8 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–11 (eluiert mit Chf-Me von 2–18% Me-Gehalt) gaben nur 9,5 mg KEDDE-negatives Material (verworfen).

Fr. 12–18 (71 mg, eluiert mit Chf-Me von 19–22% Me-Gehalt) zeigten im Pchr M (N). Aus abs. Alk 23 mg krist. M₁, Smp. 187–189°. Die ML wurde acetyliert (Trennung vgl. Chromatographie 18).

Die Fr. 19–21 (35 mg, eluiert mit Chf-Me von 22–23% Me-Gehalt) zeigten im Pchr N (M) (nicht getrennt).

Fr. 22 (15,7 mg, eluiert mit Chf-Me-(76:24)) zeigte im Pchr N (M), sie wurde acetyliert. Das erhaltene O-Acetylderivat (19 mg) gab aber keine Kristalle.

Die Fr. 23–27 (34 mg, eluiert mit Chf-Me von 25–30% Me-Gehalt) zeigten im Pchr N mit Spur M (nicht getrennt).

Fr. 28–29 (2,6 mg, eluiert mit Chf-Me von 33–36% Me-Gehalt) enthielten nach Pchr reines N, das jedoch nicht kristallisierte.

Die Fr. 30–32 (eluiert mit Chf-Me von 40–50% Me-Gehalt) gaben noch 4 mg KEDDE-negatives Material (verworfen).

Trennung acetylierter M-Präparate. – *Chromatographie 17.* Acetylierte Fr. 20 (72 mg) und die ML der acetylierten Fr. 23 (11 mg) von Chromatographie 15 (total 83 mg) wurden an 2 g Al₂O₃ chromatographiert¹⁴.

Fr. 1–13 (12 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 0–2% «Gemisch»¹⁵) blieben amorph.

Fr. 14 (2,7 mg, eluiert mit Ae + 3% «Gemisch») gab Spur Kristalle, Smp. 195–213°.

Die Fr. 15–17 (35,5 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 4–6% «Gemisch») gaben aus An-Pe 16 mg krist. O-Acetyl-M₂, Smp. 152–160°.

Die Fr. 18–21 (16 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 8–15% «Gemisch») gingen zur Chrom. 18.

Die Fr. 22–26, eluiert mit Ae-«Gemisch»-(4:1) bis zu reinem «Gemisch» gaben noch 3,2 mg, die keine Kristalle lieferten.

Chromatographie 18. 115 mg ML der Fr. 15–19 von Chrom. 15 (Gruppe VIII) und 42 mg ML der Fr. 12–18 von Chrom. 16 (Gruppe IX) wurden mit 2,4 ml abs. Py und 1,6 ml Ac₂O 20 Std. auf 35° erwärmt. Die Aufarbeitung gab 225 mg O-Acetylderivat. Es wurde an 7 g Al₂O₃ chromatographiert.

Fr. 1–12 (15 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 0–2% «Gemisch») blieben amorph.

Fr. 13 (5,4 mg, eluiert mit Ae + 2% «Gemisch») gab aus An-Ae eine Spur Kristalle, Smp. 127–133°.

Fr. 14–17 (42,5 mg, eluiert mit Ae + 3% «Gemisch») gaben aus An-Ae 4 mg Krist. O-Acetyl-M₁, Smp. 273–277°.

Fr. 18–20 (61,7 mg, eluiert mit Ae + 3% «Gemisch») gaben aus An-Ae noch 7 mg Krist. O-Acetyl-M₁, Smp. 260–270°.

Fr. 21–29 (43 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 4–7% «Gemisch») gaben 15 mg Kristallgemisch, Smp. 200–235°, das im Pchr drei Flecke zeigte.

Die Fr. 30–31 (6,3 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 8–10% «Gemisch») gaben aus An-Pe eine Spur Kristalle, Smp. 228–245°.

¹⁴) Bei der Chromatographie von O-Acetylderivaten an Al₂O₃ tritt leicht teilweise Verseifung ein. Dies lässt sich verhüten, wenn zur Bereitung der Säule dem Äther eine kleine Menge Äthylacetat zugegeben wird, ebenso dem Eluiermittel.

¹⁵) «Gemisch» = Mischung von Chf-Äthylacetat-Me-(1:1:1).

Die Fr. 32–40 (26,6 mg, eluiert mit Ae unter Zusatz von 12% und mehr «Gemisch» sowie reinem «Gemisch») blieben amorph.

Chromatographie 19 (Gruppe X). – Die O-haltigen Fr. 107–121 (74 mg) aus Verteilung I und Fr. 108–129 (148 mg) aus Verteilung II wurden vereinigt (222 mg) und an 12,5 g SiO₂ chromatographiert.

Die Fr. 1–7 (13 mg, eluiert mit Chf-Me von 5–17% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Die Fr. 8–9 (9,3 mg, eluiert mit Chf-Me von 18–19% Me-Gehalt) zeigten im Pchr P₁ und einen weiteren Fleck.

Die Fr. 10–11 (18,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(4:1)) zeigten im Pchr P₁, Spur P₂ und O.

Fr. 12–14 (44 mg, eluiert mit Chf-Me von 21–22% Me-Gehalt) zeigten im Pchr O und wenig P₁. Dieses Material diente zur milden sauren Hydrolyse.

Fr. 15 (20,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(78:22)) zeigte im Pchr nur den Fleck O.

Fr. 16 (25,7 mg, eluiert mit Chf-Me-(78:22)) zeigte in Pchr nur den Fleck O. Eine Probe diente zur fermentativen Hydrolyse.

Fr. 17 (24,2 mg, eluiert mit Chf-Me-(78:22)) zeigte im Pchr nur den Fleck O; sie wurde acetyliert.

Fr. 18–28 (111 mg, eluiert mit Chf-Me von 23–50% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den Fleck O; sie dienten zur milden sauren Hydrolyse.

Chromatographie 20 (Gruppe XI). – Die P-haltigen Fr. 122–147 (113 mg) aus Verteilung I und die Fr. 130–148 (251 mg) aus Verteilung II wurden vereinigt (364 mg) und an 18 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–7 (22 mg, eluiert mit Chf-Me von 5–17% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Fr. 8–12 (30,8 mg, eluiert mit Chf-Me von 18–20% Me-Gehalt) zeigten im Pchr P₁ und Spur P₂.

Fr. 13 (10,3 mg, eluiert mit Chf-Me-(4:1)) zeigte im Pchr P₂ und Spur P₁.

Fr. 14–17 (131 mg, eluiert mit Chf-Me von 21–22% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur P₂.

Fr. 18 (35 mg, eluiert mit Chf-Me-(78:22)) zeigte im Pchr nur P₂; sie diente zur fermentativen Hydrolyse.

Fr. 19 (33 mg, eluiert mit Chf-Me-(77:23)) zeigte im Pchr nur P₂.

Fr. 20 (28 mg, eluiert mit Chf-Me-(77:23)) zeigte im Pchr nur P₂; sie diente zur Acetylierung.

Fr. 21–26 (77 mg, eluiert mit Chf-Me von 24–33% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur P₂.

Fr. 27–28 (9,5 mg, eluiert mit Chf-Me von 36–40% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Chromatographie 21 (Gruppe XII). – Die Q-haltigen Fr. 148–160 (77 mg) aus Verteilung I wurden an 4 g SiO₂ chromatographiert.

Fr. 1–9 (16,5 mg, eluiert mit Chf-Me von 7–20% Me-Gehalt) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Fr. 10–15 (7,2 mg, eluiert mit Chf-Me von 20–22% Me-Gehalt) zeigten im Pchr Q, R und 3 weitere Flecke.

Fr. 16–21 (14,6 mg, eluiert mit Chf-Me von 23–33% Me-Gehalt) zeigten im Pchr Q und wenig P₁. 1 mg davon diente zur Hydrolyse nach MANNICH.

Fr. 22 (3,1 mg, eluiert mit Chf-Me-(64:36)) zeigte im Pchr nur Q. Sie diente zur fermentativen Hydrolyse.

Fr. 23–24 (7 mg, eluiert mit Chf-Me von 40–45% Me-Gehalt) zeigten im Pchr nur den Q-Fleck, aber schwach.

Die Fr. 25–27 (25 mg, eluiert mit Chf-Me-(1:1)) waren KEDDE-negativ (verworfen).

Fermentative Hydrolyse von Q: Die 3,1 mg der Fr. 22, Chrom. 21, wurden, wie oben beschrieben, mit Schneckenferment 10 Tage bei 35° fermentiert. Die Aufarbeitung gab 0,5 mg Chf-Extrakt und 1,2 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Der Erstere gab im Pchr (vgl. Fig. 6) 2 Flecke mit Laufstrecke wie Emicymarin und Kwangosid. Der Chf-Alk-Extrakt zeigte im Pchr nur *einen* Fleck, der wie L₁ lief. Die wässrige Phase enthielt nach Pchr als einzigen Zucker D-Glucose.

Die *Beschreibung der isolierten Stoffe und Angabe der Analysen* usw. erfolgen in anschliessender Mitteilung [9], zusammen mit den Abbaureaktionen.

SUMMARY

The presence of 19 cardenolides (G, H, J, K, L₁, L₂, L₃, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅, O, P₁, P₂, Q₁, Q₂, Q₃, and R) could be traced in the water-soluble parts obtained after fermentation from the seeds of *Strophanthus vanderijstii* STANER. Eight of these (G, H, J, K, L₁, L₂, L₃, and M₁) could be isolated in crystal line form, and two (O and P₂) in amorphous but homogeneous form, according to paper chromatography. P₂, M₂, and M₃ were obtained as crystalline O-acetyl derivatives. The presence of M₄, M₅ and of three components in the Q group became evident only after degradation reactions.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Auszug aus Diss. K. BRENNEISEN, Basel 1959.
 - [2] Erste Mitteilung: H. LICHTI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 1933 (1956).
 - [3] 253. Mitteilung: J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 711 (1964).
 - [4] R. MAULI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 293 (1957).
 - [5] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
 - [6] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 108 (1951); E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 680 (1954); F. KAISER, *Chem. Ber.* **88**, 556 (1955).
 - [7] M. FRÈREJACQUE, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **225**, 695 (1947).
 - [8] H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 46 (1951).
 - [9] K. BRENNEISEN, J. v. EUW, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 814 (1964).
 - [10] F. REBER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1477 (1951) und frühere Lit. daselbst.
 - [11] R. C. ELDERFIELD, F. C. UHLE & J. FRIED, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2235 (1947).
 - [12] B. FECHTIG, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 727 (1960).
 - [13] B. FECHTIG, J. v. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 1570 (1960).
 - [14] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 1560 (1952).
 - [15] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Pharmaceut. Acta Helv.* **24**, 159 (1949); A. RHEINER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 687 (1952).
 - [16] A. PETIT, M. PESEZ, P. BELLET & G. AMIARD, *Bull. Soc. chim. France* [5], **17**, 288 (1950); P. BELLET, *Ann. pharmaceut. franç.* **8**, 471 (1950).
 - [17] HERB. JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 977 (1959).
 - [18] M. PESEZ, *Ann. pharmaceut. franç.* **10**, 104 (1952) und frühere Lit. daselbst.
 - [19] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Trans. Farad. Soc.* **7**, 305 (1949).
 - [20] J. v. EUW, A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* **27**, 1287 (1944), bes. S. 1292 Fussn. 2.
 - [21] S. M. PARTRIDGE, *Nature* **164**, 443 (1949); F. CRAMER, *Papierchromatographie*, 4. Aufl. S. 117, Weinheim 1958.
 - [22] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947); I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952).
 - [23] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **31**, 883 (1948).
 - [24] C. MANNICH & G. SIEWERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 737 (1942).
 - [25] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951).
-