

## 207. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus courmontii* *Sacl.*, 2. Mitteilung<sup>1)</sup>. Courmontosid A, B und C.

Glykoside und Aglykone, 80. Mitteilung<sup>2)</sup>

von O. Schindler und T. Reichstein.

(19. VI. 51.)

Die Samen von *Strophanthus courmontii* *Sacl.* liefern nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der in den Samen enthaltenen Enzyme ein Glykosidgemisch, das durch Ausschütteln aus wässriger Lösung in 3 Teile getrennt wurde, die als Ätherextrakt, Chloroformextrakt und Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt bezeichnet wurden<sup>1)</sup>. Über die Trennung der ersten zwei Rohextrakte wurde früher berichtet<sup>1)</sup>. Hier beschreiben wir eine orientierende Untersuchung des stärker wasserlöslichen Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts.

Zur Untersuchung gelangten dieselben Samen wie früher<sup>3)</sup>. 450 g Samen gaben bei einer genau wie damals durchgeführten Aufarbeitung: 5,65 g (= 1,25 %) Ätherextrakt, 4,10 g (= 0,91 %) Chloroformextrakt und 5,40 g (= 1,20 %) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

### Trennung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extraktes.

Ein Teil des genannten Extrakts wurde für Vorversuche verwendet. Der Rest (3,4 g) wurde mit 4,7 g analogem Material aus früheren Versuchen<sup>1)</sup> (entspr. 400 g Samen) vereinigt und das Ganze (8,1 g, entspr. 684 g Samen) an alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographisch in 25 Fraktionen aufgeteilt. Aus einzelnen Fraktionen liessen sich kleine Mengen von Kristallen abscheiden, die wir als Courmontosid C bezeichnen. Da die anderen Fraktionen nicht zur Kristallisation zu bringen waren, wurden sie einzeln oder gruppenweise acetyliert. Die Mutterlaugen des Courmontosids C wurden analog behandelt.

Hierauf liessen sich teilweise durch direkte Kristallisation, teilweise nach Chromatographie zwei gut kristallisierte Acetate isolieren, die wir als Courmontosid-A-acetat und Courmontosid-B-acetat bezeichnen. An reinen Kristallen wurden insgesamt erhalten:

192 mg (= 0,028 %) Courmontosid C,  
428 mg (= 0,063 %) Courmontosid-A-acetat,  
847 mg (= 0,124 %) Courmontosid-B-acetat.

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1006 (1950).

<sup>2)</sup> 79. Mitteilung: *F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1477 (1951).

<sup>3)</sup> Gesammelt von Herrn Dr. *J. Gerstner* (†) am 15. August 1949 bei Lupaso (Tanganyika Terr., Br. East Africa).

Aus einer Reihe von Fraktionen, besonders den schwer eluierbaren, liessen sich auch nach milder saurer Hydrolyse und Acetylierung keine Kristalle erhalten, obwohl diese Fraktionen eine sehr starke *Raymond*-Reaktion gaben und daher noch erhebliche Mengen an digitaloiden Glykosiden enthalten haben dürften.

Im folgenden werden die 3 isolierten Stoffe kurz beschrieben:

Courmontosid-A-acetat: Smp. 278–280°;  $[\alpha]_D^{16} = +16,8^\circ \pm 3^\circ$  (Aceton). Die Analyse würde ungefähr auf die Formeln  $C_{35}H_{48}O_{14}$  oder  $C_{36}H_{50}O_{14}$  passen. Die Methoxylbestimmung ergab einen Gehalt von 6,58%, während sich für eine Methoxylgruppe für obige Formeln 4,48% bzw. 4,39% berechnen. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum (siehe Kurve A) zeigte ein Maximum bei 217  $m\mu$  und eine Inflexion

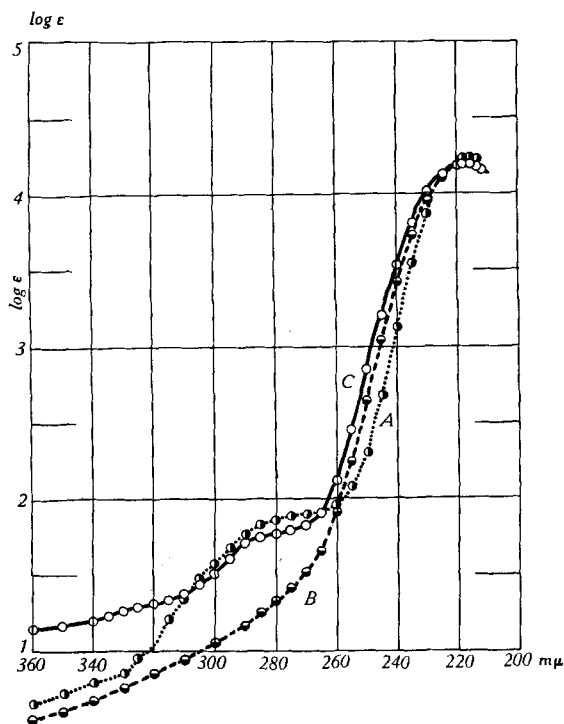


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol<sup>1)</sup>.

- ..... A.: Courmontosid-A-acetat, Maximum bei 217  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,20$ , berechnet auf  $C_{35}H_{48}O_{14}$ .
- B.: Courmontosid-B-acetat, Maximum bei 217  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,19$ , berechnet auf  $C_{37}H_{62}O_{13}$ .
- C.: Courmontosid C, Maximum bei 217  $m\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,19$ , berechnet auf  $C_{29}H_{44}O_9$ .

<sup>1)</sup> Aufgenommen von Herrn P. Zoller, Organ.-chem. Anstalt der Univ. Basel, in einem Beckman-Quarz-Spektrophotometer Modell DU. (Substanzproben zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden während 60 Minuten bei 70° im Hochvakuum getrocknet.)

bei ca. 280—290  $m\mu$ , die von einer Carbonylgruppe herrühren könnte. — Der Stoff wurde nach mehrstündiger Einwirkung von  $\text{CrO}_3$  in Eisessig bei 20° in guter Ausbeute unverändert zurück-erhalten. Eine Aldehydgruppe oder freie sekundäre HO-Gruppe dürfte somit abwesend sein. Wir vermuten, dass dem Acetat ein Glykosid  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$  oder  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$  zugrunde liegt. Verseifung mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol gab ein Produkt, das bisher nicht kristallisierte und nach Reacetylierung wieder das krist. Courmontosid-A-acetat lieferte.

Courmontosid-B-acetat: Smp. 225—227°, teilweise auch Doppel-Smp. 175°  $\rightarrow$  225—227°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +0,52^\circ \pm 2^\circ$  (in Aceton). Die Analyse passte auf die Formeln  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{13}$ . Der Stoff war methoxylfrei. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum (vgl. Kurve B) zeigte ein Maximum bei 217  $m\mu$  und keine Inflexion zwischen 280 und 300  $m\mu$ . Eine Carbonylgruppe dürfte somit abwesend sein. Darauf deutet auch die Formel, die vermuten lässt, dass dem Acetat ein Glykosid der Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_9$  zugrunde liegt. Wenn dieses dem üblichen Typus der digitaloiden Lactone entspricht, so kann es ausser im Lactonring keine Doppelbindung mehr besitzen. Auch dieses Acetat war gegen  $\text{CrO}_3$  in Eisessig bei 20° während mehreren Std. beständig. Die Verseifung des Acetates mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol gab auch hier nur amorphes Material, das nach Reacetylierung wieder das B-acetat lieferte.

Courmontosid C. Dieser Stoff kristallisierte in Nadeln vom Smp. 283°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -47,6^\circ \pm 3^\circ$  (in Pyridin). Die Analyse passte am besten auf die Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_9$ . Die Methoxylbestimmung ergab einen Wert von 2,7%. Wir vermuten daher, dass das Glykosid methoxylfrei ist. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 217  $m\mu$  und eine deutliche Inflexion zwischen 280—290  $m\mu$ , die auf eine Ketogruppe deuten würde. Das würde aber eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel verlangen, wenn es sich um ein digitaloides Glykosid handelt. Dieser Widerspruch ist vorläufig nicht abgeklärt. Es besteht die Möglichkeit, dass die Courmontoside B und C isomer sind.

Acetylierung lieferte in guter Ausbeute Courmontosid-C-acetat vom Smp. 210—212°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = -29,8^\circ \pm 2^\circ$  (in Aceton), seine Analyse passte auf die Formeln  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$  oder  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{13}$ . Es erwies sich als methoxylfrei. Auch dieses Acetat wurde durch  $\text{CrO}_3$  in Eisessig bei 20° im wesentlichen nicht angegriffen. Das Benzoat des Courmontosid C kristallisierte bisher nicht.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung und für die Aufnahme der UV.-Absorptionsspektren wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet.

„Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Wasser und Chloroform oder Chloroform-Äther-(1:3)-Gemisch, Waschen mit 2-n. HCl (bei  $\text{CrO}_3$ -Oxydationen mit 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen.

#### Trennung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts.

8,1 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (entspr. 684 g Samen) wurden an 200 g alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>1)</sup> chromatographiert. Für jede Fraktion dienten je 800 cm<sup>3</sup> der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel.

#### Erste Chromatographie.

Fraktionsnummer	Eluierungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in g	Habitus
1—2	Chloroform-Methanol 95 : 5	0,317	amorph
3	„ „ 92 : 8	0,277	„
4—8	„ „ 92 : 8	1,936	„
9—12	„ „ 92 : 8	0,740	teilweise krist.
13—16	„ „ 90 : 10	0,523	„
17	„ „ 90 : 10	0,102	amorph
18—20	„ „ 85 : 15	0,565	„
21—22	„ „ 70 : 30	0,856	„
23—25	„ „ 50 : 50	0,889	„

Die Fraktionen 9—12 gaben aus Methanol-Äther 128 mg Courmontosid C in farblosen Nadeln vom Smp. 273—275°. Die Fraktionen 13—16 gaben analog noch 64 mg gleiches Material. Die Mutterlaugen wurden acetyliert (siehe unten). Die anderen Fraktionen waren nicht zur Kristallisation zu bringen.

Acetylierung der Fraktionen 1 und 2. Die 317 mg wurden mit 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 36 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther gab 409 mg Rohprodukt, das nicht kristallisierte. Es wurde zusammen mit der Mutterlauge der acetylierten Fraktion 3 chromatographiert (siehe unten).

Acetylierung von Fraktion 3. Die 277 mg wurden analog acetyliert. Das Rohprodukt (358 mg) gab aus Aceton-Äther 83 mg krist. Courmontosid-A-acetat, Smp. 275—280°. Die Mutterlauge (275 mg) wurde mit den acetylierten Fraktionen 1—2 (409 mg) vereinigt und das Ganze (684 mg) an 20 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Die mit Chloroform eluierbaren Anteile gaben aus Aceton-Äther noch 6 mg Courmontosid-A-acetat. Alle anderen Fraktionen blieben amorph.

Acetylierung der Fraktionen 4—8. Die 1,936 g Material wurden im Hochvakuum gut getrocknet, mit 12 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 48 Std. bei 18° stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 2,3 g neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 1,53 g rohes Kristallgemisch. (Chromatographie der Mutterlauge siehe unten). Die Kristalle wurden mit 130 mg analogem Material aus Vorversuchen vereinigt und das Ganze (1,66 g) an 50 g alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Für jede Fraktion dienten je 150 cm<sup>3</sup> der in folgender Tabelle genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 5—12 gaben aus Aceton-Äther 705 mg Courmontosid-B-acetat, Doppel-Smp. 175—185°/221—224°.

Die Fraktionen 13—22 gaben analog 318 mg Courmontosid-A-acetat vom Smp. 278—280°.

<sup>1)</sup> Bereitet nach J. von Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1287 (1944), S. 1292, Fussnote 2, reaktiviert bei 190°.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfdruckstand	
		Menge in mg	Habitus
1—2	Benzol	3	amorph
3—4	Benzol-Chloroform 85 : 15	4	„
5—9	„ „ 65 : 35	571	krist. } Doppel-Smp.
10—12	„ „ 50 : 50	366	„ } 175—185°/221—224°
13—14	„ „ 50 : 50	61	„ }
15—18	„ „ 25 : 75	261	„ } Smp. 278—280°
19—20	Chloroform	466	„ }
21—22	„	26	„ }
23—24	Chloroform-Methanol 96 : 4	28	amorph
25	Methanol	9	„

Die Mutterlauge der 1,53 g Acetat-Rohkristalle (890 mg) wurde an 27 g alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  analog chromatographiert und gab noch 41 mg krist. Courmontosid-B-acetat, Doppel-Smp. 180  $\rightarrow$  225°, sowie 65 mg Courmontosid-A-acetat vom Smp. 275—278°.

Acetylierung der Courmontosid-C-Mutterlaugen (Fraktionen 9—16 der ersten Chromatographie). Diese Fraktionen wogen noch 1,071 g. Ein Teil (234 mg = 21,8% der Gesamtmenge) wurde acetyliert. Das Rohprodukt (310 mg) lieferte durch direkte Kristallisation noch 15 mg Courmontosid-B-acetat. 260 mg der Mutterlauge wurden chromatographiert und gaben noch 19 mg desselben Stoffes. Insgesamt 34 mg. Für die gesamte Menge von 1,071 g würden sich somit etwa 156 mg berechnen.

Aus den Fraktionen 17—25 der ersten Chromatographie liessen sich bisher auch nach Acetylierung keine Kristalle erhalten. Es sei nur ein Versuch mit Fraktion 22 beschrieben.

Saure Vorhydrolyse. 94 mg der Fraktion 22 der ersten Chromatographie wurden in 3 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 3 cm<sup>3</sup> 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 25 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung noch 30 Min. auf 50° erwärmt, abgekühlt und 6mal mit je 4 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Die mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschenen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Chloroform-Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 4 mg Rückstand. Die wässrige Phase wurde nun 6mal mit je 4 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Die wie oben gewaschenen und getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 83 mg Rückstand, der bisher nicht kristallisierte. 0,005 mg davon gaben auf Papier noch eine sehr deutliche *Raymond*-Reaktion<sup>1)</sup>.

Acetylierung: 100 mg derselben Fraktion 22 wurden acetyliert und lieferten 127 mg rohes Acetat, das bisher nicht kristallisierte.

#### Courmontosid-A-acetat.

Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther kurze, prismatische, farblose Nadeln, Smp. 278—280° (Zers.);  $[\alpha]_D^{16} = +16,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8927$  in Aceton).

9,052 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +0,15^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. im Hochvakuum bei 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Gewichtsverlust 0,8%.

3,844 mg Subst. gaben 8,519 mg  $\text{CO}_2$  und 2,377 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

2,570 mg Subst. gaben 5,71 mg  $\text{CO}_2$  und 1,55 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (S.W.)

3,649 mg Subst. verbr. 2,325 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Zetsel-Vieböck) (S.W.)

$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{O}_{14}$  (692,66) Ber. C 60,68 H 6,98 — $\text{OCH}_3$  4,48%

$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_{14}$  (706,69) „ „ 61,17 „ 7,13 „ 4,39%

Gef. „ 60,48; 60,63 „ 6,80; 6,70 „ 6,58%

<sup>1)</sup> Ausführung vgl. O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

*Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : farblos (im ersten Moment), blassviolett (nach 3–10'), grau (nach 20'), graublau (nach 25'), verblasst (nach 1 Std.). UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve A.

*Verseifung*. 90 mg Acetat vom Smp. 278–280° in 15 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit der Lösung von 90 mg  $\text{KHCO}_3$  in 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 10 Tage bei 18° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum auf 2 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 4mal mit je 10 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde 2mal mit je 2 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (63 mg) kristallisierte bisher nicht.

Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Lösung wurde noch 6mal mit je 10 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt. Die wie oben gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum noch 9 mg Rückstand, der nicht kristallisierte.

Es ist auffallend, dass die Hauptmenge des Verseifungsproduktes bereits mit reinem Chloroform ausgeschüttelt werden konnte. Möglicherweise war das Material noch teilweise acetyliert.

Reacetylierung des Verseifungsproduktes. 15 mg des chloroformlöslichen Verseifungsproduktes wurden mit 0,2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 24 Std. auf 32° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 20 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 16 mg Kristalle, Smp. 281–283° (Zers.). Die Mischprobe mit Courmontosid-A-acetat schmolz gleich. Auch die Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war gleich.

Dehydrierungsversuch. 50 mg Courmontosid-A-acetat vom Smp. 274–277° wurden in 1 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst, mit 0,25 cm<sup>3</sup> 2-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung (= 5 mg  $\text{CrO}_3$ ) versetzt und 9 Std. bei 18° stehengelassen, worauf noch  $\text{CrO}_3$  nachweisbar war. Es wurde sicherheitshalber nochmals 0,1 cm<sup>3</sup> derselben Lösung (= 2 mg  $\text{CrO}_3$ ) zugegeben und nochmals 16 Std. bei 18° stehengelassen. Dann wurde mit 0,5 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 6 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 48 mg Neutralprodukt. Aus Aceton-Äther 40 mg Nadeln, Smp. 279–281° (Zers.).  $[\alpha]_D^{19} = +18,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8777$  in Aceton).

8,900 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +0,165^\circ \pm 0,02^\circ$

Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz gleich, auch die Färbung mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war dieselbe, ebenso das UV.-Absorptionsspektrum.

#### Courmontosid-B-acetat.

Aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther farblose, bis ca. 2 mm lange, an beiden Enden zugespitzte Nadeln. Der ursprüngliche Doppel-Smp. 175/225–227° verschwand, das reine Material zeigte Smp. 227–229°;  $[\alpha]_D^{17} = +0,52^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9582$  in Aceton).

9,716 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = +0,005^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum bei 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Gewichtsverlust 4,97%.

3,693 mg Subst. gaben 8,57 mg  $\text{CO}_2$  und 2,48 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (*S. W.*)

6,604 mg Subst. verbr. 3,90 cm<sup>3</sup> 0,01-n. NaOH (*S. W.*)

$\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_{13}$ (704,72)	Ber. C 63,05	H 7,44	2 Kristall- $\text{H}_2\text{O}$ 4,86	$\text{CH}_3\text{CO}$ —	24,43%
$\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_{12}$ (662,75)	„ „ 63,42	„ 7,61	2 „ 5,15	„	19,48%
Gef. „ 63,30	„ 7,52	„	„	„	25,42%

Die Substanz war methoxylfrei. *Legal*-Reaktion: positiv (rot). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : farblos (nach 3'), gelb (nach 10'), gelbgrün (nach 20'), graugrün (nach 25'), grasgrün (nach 60'). Das UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve B.

*Verseifung*. a) Mit  $\text{KHCO}_3$ . 230 mg Courmontosid-B-acetat vom Smp. 227–229° wurden in 18 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit der Lösung von 230 mg  $\text{KHCO}_3$  in 6 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 12 Tage bei 18° stehengelassen. Aufarbeitung wie bei Verseifung

vom A-acetat gab 161 mg Chloroformextrakt und 16 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Es scheint somit, dass auch hier nur teilweise Verseifung eingetreten ist. Beide Teile kristallisierten bisher nicht.

Reacetylierung: 18 mg des amorphen, mit Chloroform extrahierten Materials wurden acetyliert. Das Rohprodukt (23 mg) gab aus Aceton-Äther 18 mg Nadeln, Smp. 227—229°. Mischprobe mit Acetat B ebenso, auch die Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war gleich.

b) Mit  $\text{NaOCH}_3$  nach Zemplén<sup>1)</sup>. 70 mg Courmontosid-B-acetat vom Smp. 227—229° wurden in 5 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst, bei 0° mit 5 cm<sup>3</sup> einer  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung, die 1 mg Na enthielt, versetzt und 15 Std. bei 0° stehengelassen. Hierauf wurden 0,55 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl zugegeben (Umschlag auf Methylorange als Indikator), im Vakuum auf 1 cm<sup>3</sup> eingeeengt, mit 5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und im Vakuum von allen Methanolresten befreit. Ausschütteln mit Chloroform, dann mit Chloroform-Alkohol-(2:1) gab 60 mg Chloroform-Extrakt, sowie 3,5 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Keiner der beiden Teile kristallisierte. Daher wurden beide vereinigt, im Hochvakuum gut getrocknet, in 5 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und nochmals mit der Lösung von 1 mg Na in 5 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 15 Std. bei 0° stehengelassen. Aufarbeitung wie oben gab 57 mg Chloroformextrakt und 3 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt, die nicht kristallisierten.

Dehydrierungsversuch. 52 mg Courmontosid-B-acetat vom Smp. 180 → 225—227° wurden in 0,8 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst, mit 0,4 cm<sup>3</sup> 2-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung (= 8 mg  $\text{CrO}_3$ ) versetzt und 20 Std. bei 18° stehengelassen, worauf noch  $\text{CrO}_3$  nachweisbar war. Nach Zugabe von 0,5 cm<sup>3</sup> Methanol wurde nochmals 6 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 50 mg Neutralprodukt. Aus Aceton-Äther 46 mg Nadeln, Smp. 222—226°;  $[\alpha]_D^{16} = +2,25^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,0659$  in Aceton).

10,808 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +0,024^\circ \pm 0,02^\circ$

Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz gleich, auch die Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war gleich.

#### Courmontosid C.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus Methanol-Wasser, dann noch aus Methanol und schliesslich aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln. Smp. 283° (Zers.);  $[\alpha]_D^{19} = -47,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,6095$  in Pyridin).

6,181 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = -0,29^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 100° über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Gewichtsverlust 0,73%.

3,269 mg Subst. gaben 7,73 mg  $\text{CO}_2$  und 2,43 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (S.W.)

4,191 mg Subst. verbr. 1,075 cm<sup>3</sup> 0,02-n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Zeisel-Viehböck) (S.W.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_9$  (536,64) Ber. C 64,90 H 8,26%

Gef. „ 64,49 „ 8,33% — $\text{OCH}_3$  2,65%

Der Stoff war in Dioxan, Aceton und Methanol schwer löslich, leichter in Wasser. Legal-Reaktion: positiv (rot), Keller-Kiliani-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : farblos (im ersten Moment), rosa (nach 3'), violett (nach 10—60'). UV-Absorptionsspektrum siehe Kurve C. Die wässrige Lösung schmeckte stark bitter.

#### Courmontosid-C-acetat.

15 mg Courmontosid C vom Smp. 274—278° (nicht ganz rein) in 0,35 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,30 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wurden 24 Std. auf 40° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 23 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 11 mg kurze, farblose Nadeln. Aus Methanol Smp. 210—212°;  $[\alpha]_D^{19} = -29,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9607$  in Aceton).

9,742 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = -0,286^\circ \pm 0,02^\circ$

<sup>1)</sup> G. Zemplén, B. 69, 1827 (1936); 74, 75 A (1941).

Zur Analyse wurde 5 Std. über  $P_2O_5$  bei  $100^\circ$  im Hochvakuum getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Gewichtsverlust 0,45%.

3,297 mg Subst. gaben 7,62 mg  $CO_2$  und 2,22 mg  $H_2O$  (S.W.)

$C_{37}H_{52}O_{13}$  (704,72) Ber. C 63,05 H 7,44%

$C_{35}H_{50}O_{12}$  (662,68) „ „ 63,42 „ 7,61%

Gef. „ 63,07 „ 7,53%

Der Stoff war methoxylfrei. Farbreaktion mit 84-proz.  $H_2SO_4$ : farblos (im ersten Moment), rosa (nach 5'), graublau (nach 10'), grau (nach 20'), blau (nach 1 Std.).

Dehydrierungsversuch. 33 mg Courmontosid-C-acetat vom Smp. 203–207° (nicht ganz rein) wurden wie bei A- und B-acetat beschrieben behandelt. Erhalten wurden 30 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 25 mg Nadeln, Smp. 206–210°;  $[\alpha]_D^{18} = -28,2^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,5862 in Aceton).

5,944 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = -0,165^\circ \pm 0,02^\circ$

Nach Mischprobe und Farbreaktion mit 84-proz.  $H_2SO_4$  lag unverändertes Ausgangsmaterial vor.

#### Courmontosid-C-benzoat.

33 mg Courmontosid C vom Smp. 274–278° wurden in 0,35 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst, bei 0° unter Feuchtigkeitsausschluss mit 0,07 cm<sup>3</sup> reinstem Benzoylchlorid versetzt und 15 Std. bei 18° stehengelassen. Dann wurde mit 0,2 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und noch 2 Std. bei 18° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther gab 71 mg im Hochvakuum bei 50° getrocknetes Rohprodukt. Auch nach Chromatographie an  $Al_2O_3$  liessen sich bisher keine Kristalle erhalten.

Die Mikroanalysen wurden z. T. im Mikrolabor der Organ.-chem. Anstalt, Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), z. T. bei Frau Dr. M. Sobotka und Herrn Dr. E. Wiesenberg, Graz (S. W.) ausgeführt.

#### Zusammenfassung.

Die Samen von *Strophanthus courmontii* Sacl. liefern nach enzymatischer Hydrolyse ein Glykosidgemisch, das wie früher in chloroformlösliche und wasserlösliche Anteile getrennt wurde. Die ersteren wurden früher untersucht. Die letzteren („Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt“) gaben jetzt nach Chromatographie eine kleine Menge (0,028% der Samen) eines krist. Glykosids, das wir Courmontosid C nennen. Es besitzt wahrscheinlich die Formel  $C_{29}H_{44}O_9$ , ist methoxylfrei und liess sich als krist. Acetat charakterisieren. Die Mutterlaugen und die anderen Fraktionen gaben nach Acetylierung in 0,068% bzw. 0,124% Ausbeute zwei krist. Acetate, die wir als Courmontosid-A-acetat und Courmontosid-B-acetat bezeichnen. Courmontosid-A-acetat enthält eine Methoxylgruppe, die Analyse passte ungefähr auf die Formeln  $C_{35}H_{48}O_{14}$  oder  $C_{36}H_{50}O_{14}$ ; Courmontosid-B-acetat war methoxylfrei und besitzt wahrscheinlich die Formel  $C_{37}H_{52}O_{13}$ . Verseifung der zwei Acetate mit  $KHCO_3$  gab amorphe Produkte.

Pharmazeutische und Organisch-chemische Anstalt  
der Universität Basel.