

SUMMARY.

The vibrational spectra of trimethylene oxide are discussed in relation to the molecular symmetry groups C_{2v} and C_s . The information available at present seems to support a C_{2v} model rather than a C_s model. An assignment for all of the 24 fundamentals is suggested, including the very low nonplanar ring deformation frequency. Furthermore the statistically calculated thermodynamic functions of gaseous trimethylene oxide are calculated.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

97. Glykoside von *Xysmalobium undulatum* R. Br.¹⁾

Zweite Mitteilung.

Glykoside und Aglykone, 144. Mitteilung²⁾

von H. R. Urscheler und Ch. Tamm.

(7. IV. 55.)

Glykoside der Wurzeln.

Xysmalobium undulatum R. Br. ist eine besonders in Südafrika heimische Asclepiadacee, deren Wurzeln sehr glykosidreich sind. Aus dem rohen Glykosidgemisch lässt sich in relativ guter Ausbeute das krist. „Xysmalobin“³⁾ isolieren, das aber ein Mischkristallisat darstellt⁴⁾. Die Trennung des „Xysmalobins“ sowie der amorphen Glykosidgemische erwies sich als äusserst schwierig. Wie früher erwähnt⁴⁾, ist das heute käufliche Präparat „Uzaron“ chemisch von dem rohen Glykosidgemisch aus *Xysmalobium undulatum* nicht zu unterscheiden⁵⁾. *Tschesche & Brathge*⁶⁾ gelang es, aus „Uzaron“ nach Acetylierung und wiederholter Chromatographie der Acetate in

¹⁾ Auszug aus der Diss. H. R. Urscheler, die demnächst erscheint.

²⁾ 143. Mitt. O. Schindler, Helv. **38**, 538 (1955).

³⁾ Maria G. Breyer-Brandwijk, Trans. of the Royal Soc. of South Africa **14**, 353 (1928); Chem. Zbl. **1928** II, 1578.

⁴⁾ H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 46 (1951).

⁵⁾ Nach Angaben von Herrn Prof. T. Reichstein wurde ihm inzwischen von zwei weiteren gut informierten Persönlichkeiten aus Südafrika bestätigt, dass die Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* dort entweder ausschliesslich oder wenigstens als Hauptbestandteil (neben anderen Wurzeln) zur Herstellung der „Uzara“-Medizin verwendet werden und heute noch einen gesuchten Artikel darstellen, der in gewissen Mengen regelmässig exportiert wird.

⁶⁾ R. Tschesche & K. H. Brathge, Chem. Ber. **85**, 1042 (1952).

schlechter Ausbeute die drei Glykoside Uzarin¹⁾, Xysmalorin und Urezin in krist. Form sowie das amorphe Uzarosid zu isolieren. In einer ihnen übersandten Probe von „Xysmalobin“ konnten sie die Anwesenheit von Uzarin als sicher, und diejenige von Xysmalorin als sehr wahrscheinlich nachweisen²⁾. Wir haben inzwischen versucht, ob es möglich ist, das rohe Gemisch der Glykoside oder das krist. „Xysmalobin“ durch Papierchromatographie oder durch Verteilungschromatographie in seine Bestandteile zu zerlegen. Im System Wasser: Butanol oder Butanol-Toluol-(9:1) (vgl. Nr. 1 und 2 in Fig. 1–2) zeigten sowohl „Xysmalobin“ als auch das rohe Glykosidgemisch (Chf-Alk-(2:1)-Extrakt³⁾) nur einen Fleck. Im System Wasser: Butanol-Toluol-(1:1) trat eine gewisse Auflösung in zwei Flecke ein, die aber sehr ähnliche Laufgeschwindigkeiten zeigten (vgl. Nr. 1 und 2 in Fig. 3–4). Die sonst so empfindliche Methode versagt hier weitgehend. Einzig ein noch stärker wasserlöslicher Rohextrakt (Chf-Alk-(3:2)-Extrakt) zeigte neben dem Fleck des „Xysmalobins“ einen zusätzlichen, viel langsamer wandernden Fleck (vgl. Nr. 3 in Fig. 4). Ein Versuch, „Xysmalobin“ präparativ durch Verteilungschromatographie im System Wasser:Chloroform-n-Butanol zu zerlegen, gab keine brauchbare Trennung, so dass weitere Versuche zur Trennung dieser Glykoside zunächst zurückgestellt wurden.

Glykoside der Samen.

Die Samen enthalten in vielen Pflanzen andere Glykoside als Wurzeln, Stengel und Blätter. Dies war auch hier der Fall.

Beschaffung des Ausgangsmaterials. Die Samen (total 1,35 kg) wurden von Dr. *I. B. Pole Evans*, einem der besten Kenner der südafrikanischen Flora, im Herbst 1951 persönlich im nordöstlichen Teil von Transvaal gesammelt, so dass die botanische Bestimmung völlig gesichert ist. Das Material erreichte uns am 5. 3. 1952 in ausgezeichnetem Zustand.

Extraktion: Ein Teil der Samen (500 g) wurde zunächst gemahlen und mit Petroläther entfettet, wobei 115 g (entspr. 23%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen) erhalten wurden. Vom entfetteten Samenpulver wurde zunächst eine Probe (10 g) direkt (also ohne Fermentierung) mit Alkohol-Wasser-Gemischen bei 60° erschöpfend extrahiert. Nach Entfernen des Alkohols im Vakuum wurde nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt, dann mit Pb(OH)₂ gereinigt und direkt mit Chloroform-Alkohol-(2:1) gründlich ausgeschüttelt. Eine zweite Probe von 10 g entfettetem Samenpulver wurde zur Fermentierung mit Wasser 5 Tage auf 35° gehalten, dann

¹⁾ Uzarin war schon früher von *R. Tschesche & K. Böhle*, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 2252 (1935), erhalten worden.

²⁾ *R. Tschesche & K. H. Brathge*, Chem. Ber. **85**, 1042 (1952).

³⁾ Zu den Abkürzungen vgl. Fussnote 2, Seite 868.

mit Alkohol-Wasser-Gemischen extrahiert und wie oben beschrieben gereinigt und ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Chf-Alk-(2:1)-Auszüge resultierten beim

Versuch ohne Fermentierung: 173 mg (1,73%) Extrakt

Versuch mit Fermentierung: 117 mg (1,17%) Extrakt

Diese Extrakte wurden papierchromatographisch untersucht und mit dem Chf-Alk-(2:1)-Extrakt aus den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* R. Br., dessen einziger Fleck genau demjenigen von krist. Xysmalobin entspricht, verglichen. Wie aus Fig. 5 ersichtlich, gab der nicht fermentierte Extrakt zwei schwache und einen sehr starken Fleck. Beim fermentierten Extrakt war dieser dritte Fleck sehr schwach, dafür trat ein neuer, sehr starker weiterer Fleck auf mit grosser Wanderungsgeschwindigkeit. Keiner der genannten Flecke zeigte eine Laufstrecke wie Xysmalobin. Es ist bereits daraus ersichtlich, dass die Samen ganz andere Glykoside enthalten als die Wurzeln. Die Hauptkomponente der Samen (entspr. Fleck 3 in Nr. 5 von Fig. 5) erleidet ausserdem bei der Fermentierung offenbar eine Umwandlung (hydrolytische Abspaltung von Glucose) unter Bildung eines rasch wandernden Glykosids (Fleck 4 in Nr. 4 von Fig. 5). Es wurde die Isolierung dieses rasch wandernden Glykosids angestrebt.

Die Hauptmenge des entfetteten Samenpulvers (358 g) wurde mit Fermentierung, wie beim obigen Vorversuch beschrieben, aufgearbeitet, ausgenommen, dass das Ausschütteln nicht sofort mit Chloroform-Alkohol-(2:1) durchgeführt, sondern dass fraktioniert zunächst mit Äther und mit Chloroform und dann erst mit Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt wurde. Es resultierten:

0,955 g Ätherextrakt (0,20%)¹⁾;

0,935 g Chloroformextrakt (0,19%)¹⁾;

4,2 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (0,887%)¹⁾.

Somit wurden total 1,277% Material extrahiert, was mit dem Resultat des Vorversuchs gut übereinstimmt.

Aus dem Ätherextrakt (*Kedde*-Reaktion schwach positiv) konnten auch nach Chromatographie an Al_2O_3 keine Kristalle gewonnen werden. (Einzelne Fraktionen gaben eine stark positive *Kedde*-Reaktion). Aus dem Chloroformextrakt²⁾ wurde nach Chromatographie an Al_2O_3 eine sehr geringe Menge eines krist. Stoffs erhalten, der nicht identifiziert werden konnte. Eine Probe des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts wurde acetyliert und an Al_2O_3 chromatographiert, ohne dass es bisher gelang, einen krist. Stoff zu gewinnen. Hingegen konnten wir durch Verteilungschromatographie an Kieselgur-Wasser³⁾,

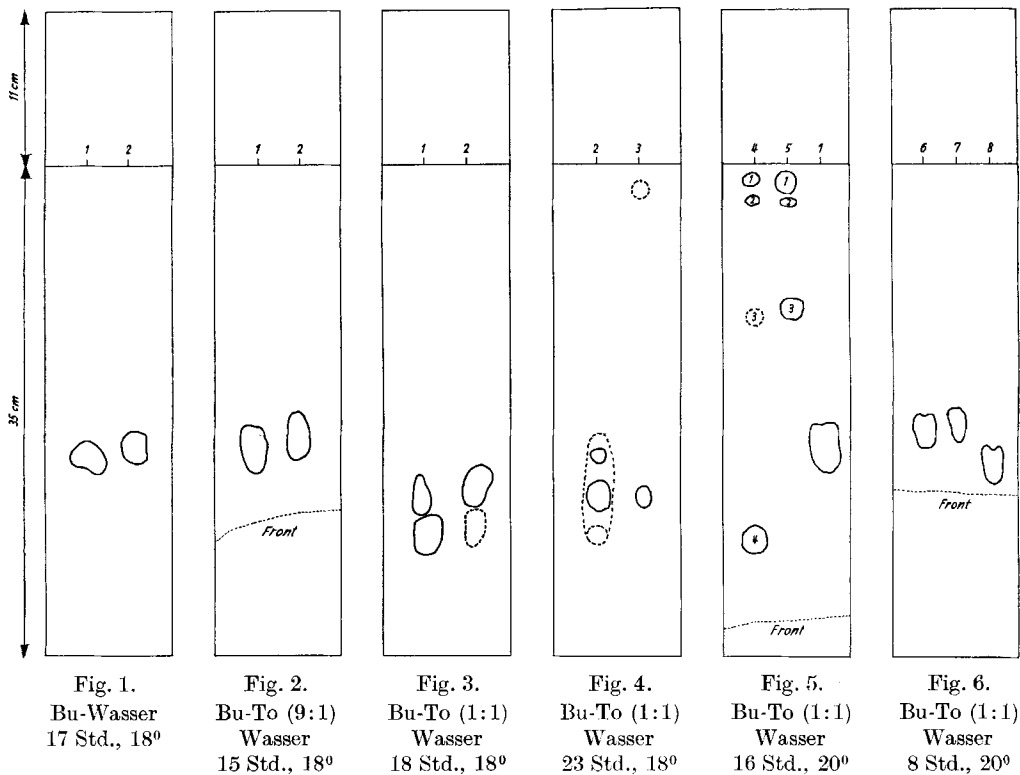
¹⁾ Berechnet auf nicht entfettete Samen.

²⁾ Im Papierchromatogramm zeigte dieser Extrakt 2 Flecke. Der rascher laufende zeigte die gleiche Laufgeschwindigkeit wie Fleck 4 in Nr. 4 von Fig. 5. Der andere war sehr schwach.

³⁾ Ausgeführt nach H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

der die Hauptmenge des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts unterworfen wurde, ein einheitliches krist. Glykosid gewinnen. Der Stoff gab eine negative *Keller-Kiliani*-Reaktion und blieb sowohl nach Erhitzen mit 0,05-n. wässrig-methanolischer H_2SO_4 während 25 Min. als auch nach Behandeln mit Takadiastase aus *Aspergillus oryzae* oder mit dem Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum* unverändert.

Beispiele für papierchromatographische Kontrolle¹⁾²⁾.



Bezeichnungen in Fig. 1-6.

1. 250—500 γ Chf-Alk-(2:1)-Extrakt aus Wurzeln.
2. 200—400 γ krist. „Xysmalobin“ aus Wurzeln.
3. 250—500 γ Chf-Alk-(3:2)-Extrakt aus Wurzeln.
4. 500 γ Chf-Alk-(2:1)-Extrakt aus Samen, fermentiert.
5. 500 γ Chf-Alk-(2:1)-Extrakt aus Samen, nicht fermentiert.
6. 120 γ Frugosid aus Samen.
7. 120 γ authentisches Frugosid.
8. 120 γ authentisches Gofrusid.

¹⁾ Ausführung nach E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **37**, 680 (1954), auf Whatman Nr. 1-Papier.

²⁾ Es bedeutet: Alk = Äthanol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, To = Toluol.

Nach Smp., spez. Drehung, Analyse, Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Papierchromatogramm (Fig. 6) war er identisch mit Frugosid¹⁾²⁾. Zur weiteren Kontrolle wurde das Benzoat bereitet, das sich ebenfalls als identisch mit dem bekannten Tetra-benzoyl-frugosid¹⁾ erwies, und eine Spaltung mit HCl in Aceton durchgeführt. Sie ergab, wie früher²⁾, D-Allomethylose, Coroglaucigenin, α -Anhydro-coroglaucigenin und β -Anhydro-coroglaucigenin. Die Laufstrecke von Frugosid im Papierchromatogramm entsprach der des am raschesten¹⁾laufenden Fleckens im Chf-Alk-(2:1) -Extrakt aus fermentiertem Samenpulver (Fleck 4 in Nr. 4 von Fig. 5). Der Hauptfleck des Extrakts aus unfermentiertem Samenpulver (Fleck 3 in Nr. 5 von Fig. 5), der bedeutend langsamer läuft, dürfte daher von einem Glucosido-frugosid, also einem Diglykosid des Coroglaucigenins herrühren. Auffallend ist die vollständige Abwesenheit von Gofrusid (vgl. Fig. 6). Frugosid ist, der isolierten Menge entsprechend, das Hauptglykosid der Samen von *Xysmalobium undulatum* R. Br. (ca. 0,2% der trockenen, nicht entfetteten Samen).

Frugosid ist zuerst aus den Samen von *Gomphocarpus fruticosus* (L.) R. Br.³⁾ isoliert worden¹⁾. Beide Pflanzen gehören der Familie der Asclepiadaceen an und sind nahe verwandte Gattungen.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielen wertvollen Ratschläge. Dem einen von uns (Ch. T.) standen Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* zur Verfügung, die ihm die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichten.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber ca. $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60–70° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther-(1:3) oder Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl , Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Keller-Kiliani-Reaktion⁴⁾ und der Raymond- resp. Kedde-Reaktion nach Lit.-Angaben⁵⁾⁶⁾. Al_2O_3 wurde nach früherer Angabe⁷⁾ ohne Verwendung von Säure vom Alkali befreit, aber bei 185° reaktiviert. Die Chromatogramme an Al_2O_3 wurden nach dem Durchlaufverfahren⁸⁾, die Verteilungschromatographie⁹⁾ und die Papierchromatographie⁶⁾ genau wie früher beschrieben durchgeführt. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform und Me = Methanol.

¹⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **35**, 429 (1952).

²⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **35**, 1073 (1952).

³⁾ Früher irrtümlicherweise als *G. fruticosus* bezeichnet. Wir danken Herrn Prof. H. Flück, Zürich, der Herrn Prof. T. Reichstein und uns auf diesen Fehler aufmerksam machte.

⁴⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

⁵⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

⁶⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **37**, 680 (1954).

⁷⁾ J. von Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **27**, 1287, S. 1292, Fussnote 2 (1944).

⁸⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

⁹⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

Untersuchung der Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* R. Br.

Extraktion: 1,27 kg getrocknete Wurzeln wurden genau wie früher¹⁾ in Versuch 2 beschrieben, extrahiert. Es resultierten: 3,58 g (0,282%) Ätherextrakt, 2,87 g (0,226%) Chf-Extrakt, 112,95 g (8,9%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt und 12,08 g (0,955%) Chf-Alk-(3:2)-Extrakt. Aus dem Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurden aus Methanol-Äther total 28,34 g rohes „Xysmalobin“ vom Smp. 170–180° erhalten. Papierchromatographie siehe im theoret. Teil.

Verteilungschromatographie: 2,49 g rohes „Xysmalobin“ wurden an 1,5 kg Kieselgur-Wasser-(1:1) unter Verwendung von Säule Nr. 3 verteilt. Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug 21–29 cm³ pro Std. Die Fraktionen wurden alle 12 Std. gewechselt und im Vakuum eingedampft.

Die Fraktionen 1–5, eluiert mit Be, die Fraktionen 6–10, eluiert mit Be-Chf-(1:1), gaben zusammen 38 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 11–15 (49 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1) und Chf) gaben aus Methanol-Äther 4 mg Kristalle vom Smp. 178–190°.

Die Fraktionen 16–37, eluiert mit Chf von 0,5–20% Butanolgehalt, gaben 117 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 38–43 (60 mg, eluiert mit Chf-Bu-(4:1)) gaben 5 mg Kristalle vom Smp. 200–230°.

Die Fraktionen 44–49 (eluiert mit Chf-Bu-(4:1) und (1:1)) gaben 137 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 50–54 (2,489 g, eluiert mit Chf-Bu-(1:1)) gaben aus Methanol-Äther 1,38 g rohes „Xysmalobin“ vom Smp. 177–183°. Es verhielt sich bei der Papierchromatographie genau gleich wie das ursprüngliche „Xysmalobin“.

In den letzten Fraktionen wurde kein Material mehr erhalten.

Untersuchung der Samen von *Xysmalobium undulatum* R. Br.

500 g trockene Samen von *Xysmalobium undulatum* R. Br. wurden fein gemahlen und bei 35° mit Petroläther entfettet. Es resultierten 115 g fettes Öl (= 23%).

Vorversuche. 1. *Ohne Fermentierung*: 10 g entfettetes Samenpulver wurden nacheinander mit 50- bis 96-proz. wässrigem Alkohol bei 60° gründlich extrahiert (letzter eingedampfter Extrakt gab keine positive *Raymond*-Reaktion mehr), dann im Vakuum auf das halbe Volumen eingedampft und dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden einmal mit 50-proz. Alkohol gewaschen und gaben nach Eindampfen noch etwas Öl. Die wässrig-alkoholische Phase wurde im Vakuum bei 50° auf 25 cm³ eingedampft, mit 25 cm³ Alkohol versetzt und mit Pb(OH)₂, das frisch aus 10 g Pb-Diacetat-trihydrat bereitet worden war, 15 Min. energisch geschüttelt. Nach Filtrieren durch eine Schicht von gewaschener Kieselgur (Hyflo Super Cel) wurde das Filtrat mit H₂SO₄ auf pH 6 gebracht und im Vakuum auf ca. 40 cm³ eingengt und neunmal mit je 100 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden der Reihe nach mit je 5 cm³ Wasser, verd. Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 173 mg Rückstand (stark bitter, *Raymond*-Reaktion positiv). Im Papierchromatogramm (Fig. 5, Nr. 5) wurden zwei sehr schwache und ein sehr starker Fleck erhalten, die alle drei von „Xysmalobin“ stark verschiedene Laufstrecken aufwiesen.

2. *Mit Fermentierung*: 10 g entfettetes Samenpulver wurden mit 40 cm³ Wasser angefeuchtet, mit 2 cm³ Toluol versetzt und 5 Tage bei 35° gehalten. Dann wurde abgenutscht, das Samenpulver nacheinander mit 50- bis 96-proz. wässrigem Alkohol bei 60° extrahiert. Die weitere Aufarbeitung wurde genau wie beim Vorversuch ohne Fermentierung beschrieben, ausgeführt und lieferte 117 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (stark bitter,

¹⁾ H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 46 (1951).

Raymond-Reaktion positiv). Im Papierchromatogramm (Fig. 5, Nr. 4) wurden drei Flecke erhalten, die wiederum von „Xysmalobin“ verschieden waren. Der am schnellsten laufende Fleck ist am stärksten und rührt vom Frugosid her.

Hauptversuch (mit Fermentierung). 358 g entfettetes Samenpulver wurden mit 1,2 l Wasser angeteigt, mit 5 cm³ Toluol versetzt und 5 Tage bei 35° gehalten. Dann wurde durch eine Schicht von gewaschener Kieselgur (Celite 535) abgenutscht, mit 50-proz. wässrigem Alkohol gut nachgewaschen und der Samenrückstand nacheinander mit 10 Portionen von je 500 cm³ bis 96-proz. wässrigem Alkohol bei 60° extrahiert. Das Samenpulver schmeckte nicht mehr bitter; der letzte Extrakt gab nach Eindampfen keine positive *Raymond*-Reaktion mehr. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum bei 40–50° auf 2,7 l eingengt und dreimal mit je 500 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden einmal mit 200 cm³ 50-proz. wässrigem Alkohol gewaschen und gaben nach Eindampfen noch 7,5 g braunes Öl. Die verbleibende wässrig-alkoholische Phase wurde mit Pb(OH)₂, das frisch aus 360 g Pb-Diacetat-trihydrat bereitet worden war, 10 Min. energisch geschüttelt und durch eine Schicht von gewaschenem Hyflo Super Cel abgenutscht, und gut mit 50-proz. wässrigem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit H₂SO₄ auf pH 6 gebracht und im Vakuum bei 40–50° unter Einhaltung von pH 6 auf 250 cm³ eingedampft, dann nacheinander dreimal mit je 250 cm³ Äther, sechsmal mit je 150 cm³ Chf und achtmal mit je 300 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden je einmal mit 20 cm³ Wasser, 20 cm³ 2-n. Na₂CO₃ und 20 cm³ Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 0,955 g Ätherextrakt (*Raymond*-Reaktion negativ), 0,935 g Chf-Extrakt (*Raymond*-Reaktion positiv) und 4,20 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (*Raymond*-Reaktion stark positiv). Die verbleibende wässrige Phase gab keine positive *Raymond*-Reaktion mehr und wurde deshalb verworfen. Das Papierchromatogramm des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts war genau gleich wie in Vorversuch 2. Der Chf-Extrakt wies ebenfalls den gleichen intensiven, schnell laufenden Fleck auf.

Untersuchung des Äther-Extrakts. 0,955 g Ätherextrakt wurden an 30 g Al₂O₃ chromatographiert und in 27 Fraktionen zerlegt. Obwohl die Hauptfraktionen eine positive *Raymond*-Reaktion gaben, konnten bisher keine Kristalle erhalten werden.

Untersuchung des Chloroform-Extrakts. 0,935 g Chf-Extrakt wurden an 30 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 100 cm³ Lösungsmittel pro Fraktion.

Die Fraktionen 1–9 (eluiert mit Be-Chf-(1:9)), 10–11 (eluiert mit Chf), 12–22 (eluiert mit Chf von 0,5–5% Methanolgehalt) gaben zusammen 443 mg amorphen Rückstand, der bisher nicht kristallisierte.

Die Fraktionen 23–27 (eluiert mit Chf-Me-(9:1)) gaben 147 mg Rückstand. Aus Methanol-Äther 24 mg Kristalle vom Smp. 220–245°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther Nadeln vom Smp. 239–244°. Im Papierchromatogramm zeigten sie die gleiche Laufstrecke wie Frugosid. Die Mischprobe mit authentischem Frugosid vom Smp. 238–240° schmolz bei 230–234°, zeigte also eine deutliche Depression. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ (zitronengelb (0'), gelb mit oranger Randzone (10'), lila (40'), grau (3 Std.)) waren von denjenigen des Frugosids und des Gofrusids verschieden.

Die Fraktionen 28–40 (eluiert mit Chf-Me-(9:1), (4:1), (1:1) und reinem Me) gaben zusammen noch 196 mg Material, das bisher nicht kristallisierte.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts. *Acetylierung*: 1,002 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurde mit 5 cm³ abs. Pyridin und 5 cm³ Acetanhydrid 48 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 1,167 g Rohprodukt, das an 35 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Keine der 26 Fraktionen kristallisierte bisher.

Verteilungschromatographie: 3,015 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurden unter Verwendung von Säule Nr. 3 und 1,5 kg Kieselgur-Wasser (1:1) genau nach Vorschrift verteilt.

Die Durchlaufgeschwindigkeit betrug ca. 25 cm³ pro Stunde. Die Fraktionen wurden alle 12 Std. gewechselt und eingedampft.

Die Fraktionen 1–17 (eluiert mit Chf) gaben 215 mg amorphen Rückstand.

Die Fraktionen 18 und 19 (eluiert mit Chf-Bu-(95:5)) gaben 40 mg amorphen Rückstand.

Die Fraktionen 20–42 (1,33 g, eluiert mit Chf-Bu-(95:5)) gaben aus Methanol-Äther 941 mg rohes Frugosid vom Smp. 236–244° (siehe weiter unten).

Die Fraktionen 43–48 (47 mg, eluiert mit Chf-Bu-(90:10)), 49–58 (155 mg, eluiert mit Chf-Bu-(80:20)) und 59–82 (1,38 g, eluiert mit Chf-Bu-(50:50)) kristallisierten bisher nicht.

Identifizierung von Frugosid. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab Prismen vom Smp. 238–240°; $[\alpha]_D^{23} = -15,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,097$ in Methanol).

C₂₉H₄₄O₉ (536,64) Ber. C 64,90 H 8,26% Gef. C 64,84 H 8,37%

Raymond-Reaktion positiv, *Legal*-Reaktion positiv, *Keller-Kiliani*-Reaktion negativ. Das UV.-Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei $\lambda = 217 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,22$ (ber. auf 536,64). Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren genau gleich wie bei authentischem Frugosid. Authentisches Frugosid sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Ebenso waren die Laufstrecken im Papierchromatogramm genau gleich (siehe Fig. 6, Nr. 6 und 7).

Tetrabenzoyl-frugosid: 50 mg Frugosid wurden wie früher beschrieben¹⁾ benzoyliert. Nach Chromatographie des Rohprodukts (77 mg) an 9 g Al₂O₃ wurden aus Aceton-Methanol und Benzol-Äther 55 mg krist. Tetrabenzoyl-frugosid erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Äther rechteckige Stäbchen vom Smp. 149–153°; $[\alpha]_D^{20} = +16,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0415$ in Chloroform). Die Mischprobe mit authentischem Material vom Smp. 148–153° schmolz gleich.

Versuch zur Hydrolyse von Frugosid mit 0,05-n. H₂SO₄. 50 mg Frugosid wurden mit 5 cm³ Methanol und 5 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 25 Min. am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung, wie bei *Rangaswami & Reichstein*²⁾ beschrieben, gab 46 mg rohe Kristalle. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther Prismen vom Smp. 235–237°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression.

Versuch zur enzymatischen Spaltung von Frugosid mit Takadiastase. 200 mg Frugosid wurden in 300 cm³ Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Toluol und 500 mg Takadiastase³⁾ aus *Aspergillus oryzae* 5 Tage bei 37° unter gelegentlichem Umschwenken stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 40–50° auf 15 cm³ eingedampft, 200 cm³ Äthanol zugegeben, durch eine Schicht von gewaschenem Celite Nr. 535 filtriert, das Filtrat im Vakuum auf 15 cm³ eingengt, dann mehrmals mit Chf und Chf-Alk-(9:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit wenig Wasser, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Chf-Extrakt gab 10 mg Öl; der Chf-Alk-(9:1)-Extrakt (209 mg) gab aus Methanol-Äther 176 mg Frugosid vom Smp. 237–239°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz gleich.

Versuch zur Spaltung von Frugosid mit dem Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum*. 200 mg Frugosid wurden in 300 cm³ Wasser gelöst und mit 300 mg Enzympräparat aus den Samen von *Adenium multiflorum*⁴⁾ und einigen Tropfen Toluol 4½ Tage bei 37° stehengelassen. Die Aufarbeitung, wie beim Versuch mit Takadiastase ausgeführt, gab 171 mg Frugosid vom Smp. 235–240°. Der Mischsmp. mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression.

Spaltung von Frugosid mit HCl und Aceton. Eine Lösung von 200 mg Frugosid vom Smp. 235–240° in 2 cm³ Dioxan (frisch über Na destilliert), 3 cm³ Methanol

¹⁾ A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 429 (1952).

²⁾ S. Rangaswami & T. Reichstein, *Helv.* **32**, 939 (1949).

³⁾ Präparat der Schweizerischen Ferment AG., Basel.

⁴⁾ Vgl. A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 1993 (1950).

und 45 cm³ Aceton wurde nach Zugabe von 0,5 cm³ konz. HCl 11 Tage bei 20° stehen gelassen. Die wie früher beschriebene Aufarbeitung¹⁾ gab aus den chloroformlöslichen Anteilen nach Chromatographie an Al₂O₃: 10 mg rohes α -Anhydro-coroglaucigenin, das nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther Nadeln vom Smp. 232–238° gab (Misch-Smp. mit auth. Material vom Smp. 230–236°; 230–237°), 26 mg rohes β -Anhydro-coroglaucigenin, das nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther Prismen vom Smp. 247–250° gab; $[\alpha]_D^{21} = -18,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0548$ in Chf-Me (1:1)) (Misch-Smp. mit auth. Material vom Smp. 243–248°; 244–250°), 41 mg rohes Coroglaucigenin, das nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther zu Drusen angeordnete, rechteckige Blättchen vom Smp. 247–250° gab; $[\alpha]_D^{21} = +25,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,085$ in Methanol).

C₂₃H₃₄O₅ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,93 H 8,95%

Misch-Smp. mit authent. Material vom Smp. 242–250° schmolz gleich. Die wässrige Phase gab 63 mg Rohsirup, der aus Methanol-Aceton 22 mg krist. D-Allomethylose vom Smp. 138–145° lieferte. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Aceton Nadeln vom Smp. 140–145°; $[\alpha]_D^{22} = -1,6^\circ \pm 2^\circ$ (Endwert, keine Mutarotation beobachtet) ($c = 0,798$ in Wasser). Misch-Smp. mit authent. Material vom Smp. 138–144°; 138–145°. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm (System Butanol-Pyridin-Wasser-(6:4:3)²⁾; Entwickeln nach Lit.³⁾) war genau gleich wie von authent. D-Allomethylose.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Xysmalobium undulatum* R. Br. wurde nach Fermentierung mit den in den Samen enthaltenen Enzymen als Hauptglykosid krist. Frugosid (0,496%) isoliert. Die papierchromatographische Untersuchung eines Extraktes einer nichtfermentierten Samenprobe zeigte, dass Frugosid nicht das genuine Glykosid ist; jenes dürfte glucosereicher sein.

Ein Versuch, das aus den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* R. Br. stammende krist. „Xysmalobin“ durch Verteilungschromatographie in seine Komponenten zu zerlegen, führte bisher nicht zum Ziel.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **35**, 1073 (1952).

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

³⁾ R. E. Winkler & T. Reichstein, Helv. **37**, 721 (1954).