

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur zur kontinuierlichen Papierchromatographie beschrieben, in welcher dem Papier während des Trennvorganges eine Bewegung senkrecht zum Elutionsstrom verliehen wird. Dazu wird ein Chromatographiepapier-Hohlzylinder in einen kreisförmigen Elutionsmitteltrog eingehängt, um seine Achse rotiert und oben an einem fixierten Zulauf kontinuierlich mit einer Mehrstofflösung beladen. Die aufgetragenen Stoffkomponenten werden nun in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen bewegt und tropfen am unteren Ende des Hohlzylinders getrennt in fixierte Auffanggläser ab.

Es wird die kontinuierliche Trennung von Lithiumchlorid/Kaliumchlorid, Xylose/Galaktose und Methylenblau/Fuchsin beschrieben.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

131. Trennung von „Kristallisat Nr. 800“.

Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid.

Glykoside und Aglykone, 149. Mitteilung¹⁾²⁾

von H. Hegedüs und T. Reichstein.

(10. VI. 55.)

„Kristallisat Nr. 800“ (ursprünglich als einheitlicher Stoff angesehen und als Glykosid Nr. 800 bezeichnet³⁾) wurde zuerst in Spuren (0,013 %) aus den Samen von *Strophanthus intermedius Pax*³⁾ isoliert. In merklich grösserer Menge (ca. 0,12 %) wurde es aus folgendem Material erhalten: 1. Aus einem Samengemisch der Sektion *Intermedii*⁴⁾, das aus der Umgebung von Quilengues³⁾⁵⁾⁶⁾ stammte; 2. aus einer reinen Form (Samenproben f) und g)⁶⁾, die der Herbariumnummer 52/1864 von H. Hess entspricht und die in der Umgebung von Villa Arriaga wächst⁶⁾; 3. aus einem Gemisch der Samen von *Strophanthus schuchardtii Pax* mit solchen von (*S. Schuchardtii Pax* × *S. Gossweileri H. Hess*) *H. Hess*⁷⁾. Im Gegensatz zu früheren Befunden³⁾⁵⁾ wurde Nr. 800 als Gemisch erkannt⁶⁾ und daher als „Kri-

¹⁾ 148. Mitteilung: W. Schlegel, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 1013 (1955).

²⁾ Abkürzungen wie Be = Benzol usw. siehe Einleitung im Exp. Teil.

³⁾ J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1821 (1951).

⁴⁾ H. Hess, Ber. Schweiz. Botan. Ges. **62**, 80 (1952).

⁵⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

⁶⁾ J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **37**, 1493 (1954).

⁷⁾ O. Edelmann, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38** (1955), im Druck.

stallisat Nr. 800“ bezeichnet¹⁾. Es dürfte mit dem „new glycoside“ von *Salmon, Foppiano & Bywater*²⁾ weitgehend identisch sein¹⁾. Wir beschreiben hier die Trennung in drei krist. Komponenten, die als Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid bezeichnet werden.

„Kristallisat Nr. 800“ gab im Papierchromatogramm im System Formamid: Chloroform (Nr. 1–3 in Fig. 1) fast immer zwei Flecke, im System Wasser: Butanol-Toluol-(1:2) oder -(1:1) (Nr. 3 in Fig. 2) wurden meistens 3 Flecke erhalten, die hier mit A, B und C bezeichnet werden. Einzelne Präparate gaben gelegentlich nur 2 Flecke. Da das genannte System auf Papier die beste Trennung gab, wurde es zur präparativen Trennung einer grösseren Menge von „Kristallisat Nr. 800“ durch Verteilungschromatographie auf der Säule benutzt. Es gelang hierauf, ca. 1/3 des gesamten Materials in Form von Kristallen zu erhalten, die im Papierchromatogramm jeweils nur noch einen der drei genannten Flecke gaben. Durch nochmalige Verteilungschromatographie der verbleibenden Gemische konnten noch etwas reine Kristalle von A und C erhalten werden. Aus 1,288 g „Kristallisat Nr. 800“ wurden an reinen Kristallen insgesamt erhalten: 170 mg Arriagosid (A), 117 mg Gossweilosid (B) und 202 mg Wallosid (C). Die verbleibenden Gemische enthielten besonders viel B neben A und C. Die wichtigsten Eigenschaften der drei vermutlich reinen Glykoside sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Wichtigste Eigenschaften von Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid.

Substanz	Fleck im Papierchromatogramm	Kristallform (Lösungsmittel in Klammern)	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol	Vermutliche Formel	Carbonylgruppe nach UV.-Spektrum
Arriagosid	A	Farbloses krist. Pulver (Me-Ä)	252–254°	$-41,8^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$C_{30}H_{46}O_9$	(?) ³⁾
Gossweilosid	B	Farblos glänzende Plättchen (Me)	266–267°	$-30,3^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$C_{30}H_{44}O_9$	(?) ⁴⁾
Wallosid	C	Farbloses krist. Pulver (Me)	236–241°	$-22,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$C_{30}H_{44-46}O_{10}$	(?) ⁵⁾

¹⁾ *J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv.* **37**, 1493 (1954).

²⁾ *M. R. Salmon, R. Foppiano & W. G. Bywater, J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4536 (1952).

³⁾ Nur Schulter mit $\log \epsilon = 1,38-1,30$ zwischen 280–300 m μ , vgl. Fig. 4.

⁴⁾ Nur Schulter bei ca. 290 m μ , $\log \epsilon = 0,95$, vgl. Fig. 4.

⁵⁾ Nur hohe Schulter mit $\log \epsilon = 1,76-1,64$ zwischen 280–300 m μ , vgl. Fig. 4 und 5.

Diese ist aber beim Acetat niedriger und beim Genin sowie beim Geninacetat ganz verschwunden. Sie könnte daher von einer Spur einer stark absorbierenden Verunreinigung stammen.

Beispiele für die Papierchromatographie.
Überall wurde Whatman-Papier Nr. 4 verwendet.

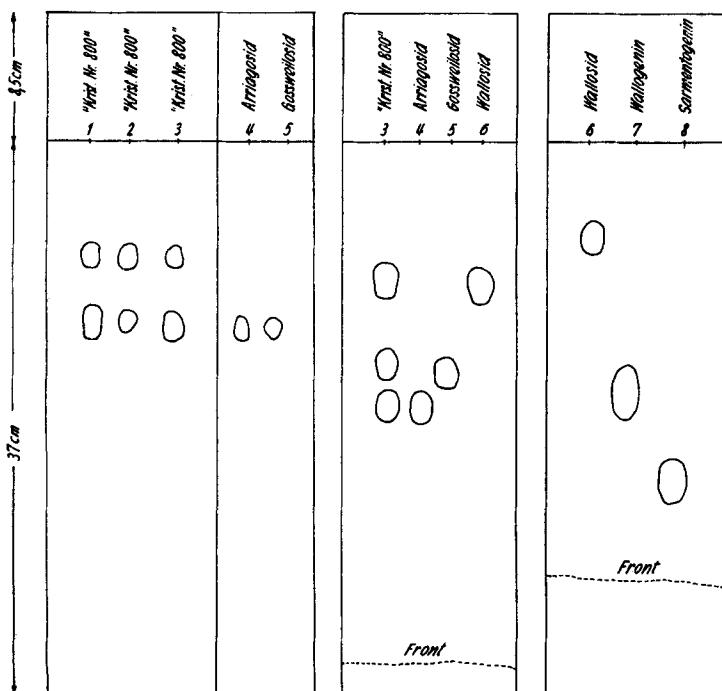


Fig. 1.
Formamid: Chf,
6 Std., 17°

Fig. 2.
Wasser:
Bu-To-(1:1),
3 Std., 17°.

Fig. 3.
Wasser:
Bu-To-(1:2),
3 Std., 20°.

1 = 0,05 mg „Kristallisat Nr. 800“ aus *Strophanthus intermedius*.

2 = 0,05 mg „Kristallisat Nr. 800“ aus *Strophanthus intermedius*, Samenprobe g¹⁾.

3 = 0,05 mg „Kristallisat Nr. 800“ aus *Strophanthus intermedius*, Samenprobe e¹⁾.

4 = 0,03 mg Arriagosid.

5 = 0,03 mg Gossweilosid.

6 = 0,05 mg Wallosid.

7 = 0,05 mg Wallogenin.

8 = 0,03 mg Sarmentogenin.

Auf Methoxylbestimmungen wurde wegen Substanzmangel verzichtet. Da die Methoxylbestimmung bei „Kristallisat Nr. 800“ aber recht genau auf eine Methoxylgruppe passte, und da dieses Material bei der Hydrolyse in guter Ausbeute D-Digitalose lieferte (siehe unten), glauben wir, dass alle drei Einzelglykoside ebenfalls eine Methoxylgruppe enthalten. Bei allen drei Glykosiden war die *Keller-Kilian*-Reaktion negativ, die Zuckerprüfung positiv, Tetranitromethan gab

¹⁾ *J. v. Euw, H. Hegedis, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 37, 1493 (1954).*

keine Färbung und die Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung¹⁾ negativ²⁾. Aus den UV.-Absorptionsspektren (Fig. 4 und 5) ist ersichtlich, dass alle drei Stoffe die für den Butenolidring typische Absorption zeigen ($\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 217 \text{ m}\mu$). Ein sicherer Schluss bezüglich An- oder Abwesenheit einer Aldehyd- oder Ketogruppe ist dagegen nicht möglich. Die hohe Absorption des Wallosids zwischen 280–300 m μ schien zunächst für eine Carbonylgruppe zu sprechen. O-Acetyl-wallosid zeigt jedoch bereits eine merklich schwächere Absorption, und beim Wallogenin (siehe unten) ist gar keine Andeutung einer Carbonylabsorption mehr vorhanden. Wir glauben daher, dass Wallosid keine CO-Gruppe enthält.

Von den drei Glykosiden ist Wallosid weitaus am besten charakterisiert. Es lieferte ein krist. Acetat³⁾ und ein krist. Benzoat. Die Analysen dieser Derivate wären mit der Annahme verträglich, dass Triacylderivate eines Glykosids $\text{C}_{30}\text{H}_{44-46}\text{O}_{10}$ oder Diacylderivate eines Glykosids $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_9$ vorliegen. Im letzteren Falle müsste freies Wallosid ein Mol Kristallwasser enthalten, das beim Trocknen schwer zu entfernen ist. Das Acetylderivat blieb bei Behandlung mit CrO_3 in Eisessig unverändert und dürfte somit weder eine freie sekundäre HO-Gruppe noch eine Aldehydgruppe enthalten. Es zeigte im UV. die in Fig. 5 wiedergegebene Absorption.

Zur Differenzierung und Identifizierung von Arriagosid und Gossweilosid war das Verhalten im Papierchromatogramm (System Wasser: Butanol-Toluol-(1:1)) bisher das beste Hilfsmittel. Kristallisierte Derivate konnten von diesen zwei Glykosiden bisher nicht erhalten werden, so dass es immer noch nicht völlig sicher ist, dass sie ganz einheitlich sind. Hergestellt wurden beim Arriagosid das Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-Derivat; beim Gossweilosid das Acetyl-, Benzoyl- und 3,5-Dinitrobenzoyl-Derivat. – Zum Vergleich wurde das 3,5-Dinitrobenzoyl-Derivat des Intermediosids bereitet. Es wurde in Kristallen erhalten, die sich an Al_2O_3 chromatographieren liessen. Die Analyse passte, wie erwartet, auf ein Bis-(3,5-dinitrobenzoat). In Tab. 2, Seite 1139, sind noch einige Farbreaktionen der drei Glykoside zusammengestellt.

Die Spaltung von Wallosid mit HCl in Aceton⁴⁾ gelang relativ glatt. Es konnte ein krist. Genin erhalten werden, das wir als Wallogenin bezeichnen. Der Zucker konnte nach Oxydation mit Bromwasser als krist. D-Digitalonsäure-lacton charakterisiert werden. Wallogenin gab Analysenwerte, die auf die Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ passten. Das

¹⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 98 (1955).

²⁾ Zur Oxydation wurde sicherheitshalber in allen drei Fällen sowohl CrO_3 wie Cu^{II} -Acetat verwendet.

³⁾ Dasselbe Acet. t wurde bereits früher durch direkte Acetylierung von „Kristallisat Nr. 800“ in schlechter Ausbeute erhalten, vgl. Tab. 4, Helv. **37**, 1509 (1954).

⁴⁾ Methode von C. Mannich & G. Siewert, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 737 (1942).

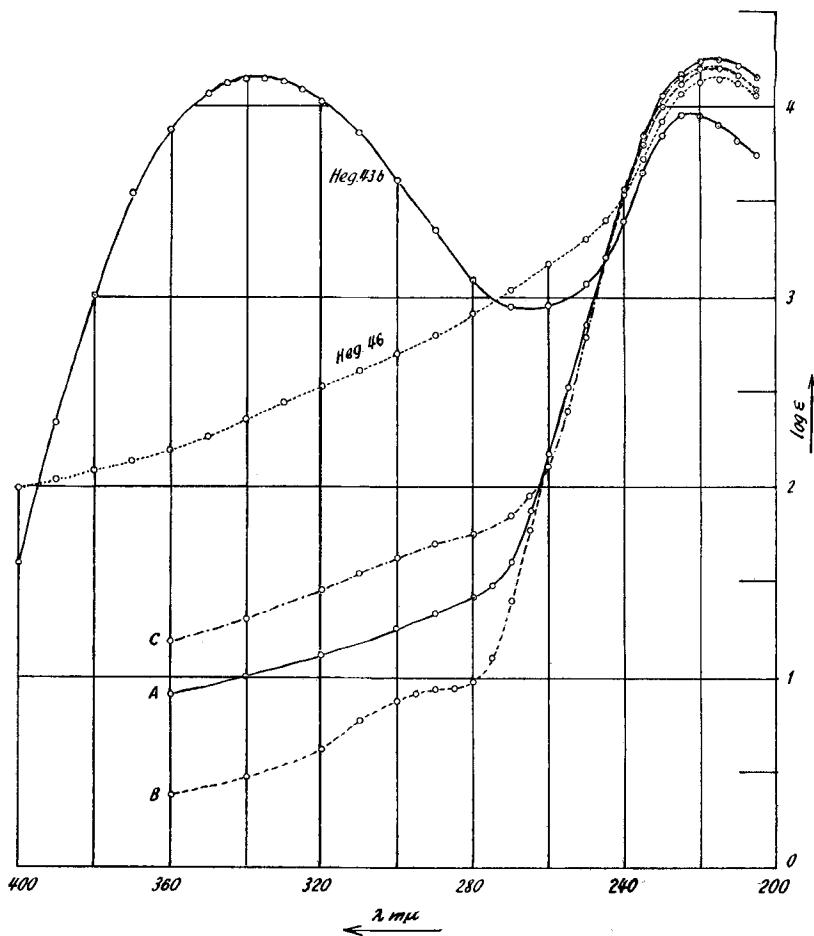


Fig. 4.

Ultraviolet-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve A = Arriagosid, Maximum bei $217 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,26$, ber. auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9 = 550,67$.
- Kurve B = Gossweilosid, Maximum bei $217 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$, ber. auf $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_9 = 548,65$.
- Kurve C = Wallosid, Maximum bei $218 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$, ber. auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{10} = 566,67$.
- Kurve Heg. 43b = Dianhydro-gitoxigenin, Rohprodukt aus Gitoxigenin mit konz. HCl bei 0° . Maxima bei $338 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,14$ und bei $223 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,97$, ber. auf $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3 = 354,47$.
- Kurve Heg. 46 = Rohprodukt aus „Kristallisat Nr. 800“ mit konz. HCl bei 0° . Maximum bei $215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,13$, ber. auf $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_8 = 532,65$.

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Unicam SP 500 Spektrophotometer.

UV.-Absorptionsspektrum ist in Fig. 5 wiedergegeben. Danach dürfte es keine CO-Gruppe besitzen. Acetylierung gab ein krist. Acetat, dessen Analyse auf die Formel $C_{27}H_{36}O_8$ passte. Es zeigte im UV. die in Fig. 5 dargestellte Absorption und war gegen CrO_3 in Eisessig bei 20°

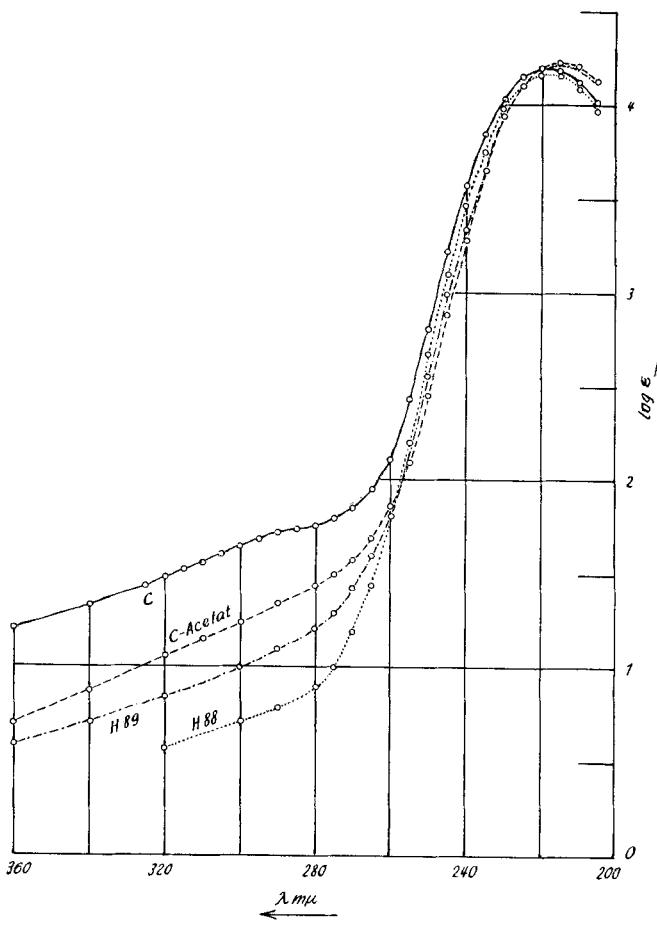


Fig. 5.
Ultraviolet-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve C = Wallosid, Maximum bei $218 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,20$, ber. auf $C_{30}H_{46}O_{10} = 566,67$.
 Kurve C-Acetat = O-Acetyl-wallosid, Maximum bei $215 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,23$, ber. auf $C_{36}H_{52}O_{13} = 692,78$.
 Kurve H 88 = Wallogenin, Maximum bei $217 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,18$, ber. auf $C_{23}H_{32}O_6 = 404,48$.
 Kurve H 89 = O-Acetyl-wallogenin, Maximum bei $216 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,22$, ber. auf $C_{29}H_{38}O_9 = 530,59$.

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Unicam SP 500 Spektrophotometer.

Tabelle 2.
Farbreaktionen^{1).}

	Arriagosid	Gossypiosid	Wallosid	O-Acetyl-wallosid	Wallogenin	O-Acetyl-wallogenin
Farbreaktion mit NaOH in Alkohol	0' farblos 5' farblos 30' farblos 2 Std. farblos 18 Std. farblos	farblos farblos farblos farblos farblos farblos	farblos gelb gelb gelb farblos	farblos farblos farblos farblos	farblos gelb gelb gelb farblos	farblos farblos farblos farblos
Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4	0' orange 5' kastanienbraun 15' kastanienbraun 30' kastanienbraun mit grauvioletterem Rand 60' graublau (grünstichig) 2 Std. graublau (grünstichig) 18 Std. stahlblau	orange kastanienbraun kastanienbraun kastanienbraun mit grauvioletterem Rand graublau (grünstichig) graublau (grünstichig) stahlblau	rosa kastanienbraun kastanienbraun kastanienbraun mit graublauem Rand graublau (grünstichig) graublau (grünstichig) stahlblau	braunorange braunorange braunorange mit türkis Rand türkis türkis verblasst	orange braunorange braunorange mit türkis Rand türkis türkis grau	orange orange orange orange mit grünem Rand grün grün
Farbreaktion mit konz. H_2SO_4	0' gelborange 2' kastanienbraun 15' kastanienbraun mit graublauem Rand 30' graublau (grünstichig) 60' graublau (grünstichig) 3 Std. stahlblau	gelborange kastanienbraun kastanienbraun mit graublauem Rand graublau (grünstichig) graublau (grünstichig) stahlblau	rotorange orange mit graublauem Rand graublau (rotstichig) graublau (rotstichig) verblasst	orange orange orange mit graublauem Rand türkis	orange orange orange mit grünem Rand grün	gelborange gelborange gelborange gelborange gelborange mit grünem Rand grün
Keller-Kiliani-Reaktion	negativ	negativ	negativ	negativ		
Zuckerprüfung	positiv	positiv	positiv		negativ	
Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung ²⁾	negativ	negativ	negativ			
Tetranitromethan	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung

1) Ausführung siehe Einleitung zu Exper. Teil.
2) Oxydation mit CrO_3 sowie mit Cu^{II} -Acetat, Enolisierung nach Methode b.

mehrere Stunden beständig. Mit Tetranitromethan gab es keine Gelbfärbung. Auf Grund dieser Befunde wäre es möglich, dass Wallogenin ausser dem Butenolidring zwei acetylierbare und eine tertiäre HO-Gruppe sowie einen Oxydring enthält. Für weitere Versuche war das Material nicht ausreichend. Aus den molekularen Drehungen (vgl. Tab. 3) lässt sich errechnen, dass die α -Digitalose im Wallosid, entsprechend der Regel von *Klyne*¹⁾, mit dem Genin β -glykosidisch verknüpft ist.

Tabelle 3.
Molekulare Drehungen.

	[M] _D
Wallosid	- 131,5° ± 11° (Me)
Wallogenin	- 89,0° ± 8° (Me)
Differenz = Drehungsbeitrag des Zuckeranteils . . .	- 42,5° ± 19°
α -Methyl- α -digitalosid (nicht ganz rein) ²⁾	+ 243° ± 6° (An)
β -Methyl- α -digitalosid (nicht ganz rein) ³⁾	- 5° ± 2° (Me)

Mit Arriagosid und Gossweilosid können Abbaupersuche erst durchgeführt werden, wenn es gelingt, neues Material zu erhalten. Einige Anhaltspunkte ergeben sich aber aus Versuchen, die mit „Kristallisat Nr. 800“ durchgeführt wurden, bevor dieses als Gemisch erkannt war.

Energische saure Hydrolyse von 200 mg „Kristallisat Nr. 800“ mit HCl in wässriger Essigsäure⁴⁾ bei 100° gab 40 mg farblosen Zuckersirup, aus dem sich 36 mg krist. α -Digitalose gewinnen liessen. Dies spricht stark dafür, dass alle drei Glykoside α -Digitalose als Zuckerkomponente enthalten. Eine weitere Probe (200 mg) „Kristallisat Nr. 800“ wurde der Spaltung mit HCl in Dioxan-Aceton⁵⁾ unterworfen, worauf sich 31 mg krist. Wallogenin (Nr. Heg. 18) isolieren liessen, das nach Smp., Mischprobe, Drehung, Farbreaktionen, Papierchromatogramm und Analyse mit obigem Präparat identisch war. Dasselbe Genin wurde in schlechterer Ausbeute auch bei Behandlung von „Kristallisat Nr. 800“ mit HCl in Chloroform⁶⁾ erhalten. Eine Probe „Kristallisat Nr. 800“ wurde auch in reinem Methanol 62 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab Kristalle, die etwas höher (bei 268–270°) schmolzen als das Ausgangsmaterial, die aber im Papierchromatogramm dieselben 3 Flecke (A, B und C) gaben wie dieses.

¹⁾ *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet., Biochem. J. **47**, xli (1950).

²⁾ *Ch. Tamm*, Helv. **32**, 163 (1949).

³⁾ *F. Reber & T. Reichstein*, Helv. **29**, 343 (1946).

⁴⁾ Vgl. *H. Kiliani*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2866 (1930).

⁵⁾ Dioxan musste zugegeben werden, weil „Kristallisat Nr. 800“ in Aceton praktisch unlöslich ist.

⁶⁾ *H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **38**, 166 (1955).

Schliesslich wurde eine Probe „Kristallisat Nr. 800“ 2 1/2 Std. unter O_2 -Ausschluss mit konz. HCl bei 0° stehengelassen. Das erhaltene Material (Heg. 46) zeigte im UV. die in Kurve Heg. 46 (Fig. 4) wiedergegebene Absorption. Eine Probe Gitoxigenin wurde gleich behandelt. Das Rohprodukt (Heg. 43b) zeigte die für Dianhydro-gitoxigenin typische Absorption (siehe Kurve Heg. 43b in Fig. 4). Dieser Versuch zeigt, dass keines der drei Glykoside an C-16 eine HO-Gruppe enthalten dürfte.

Für diese Arbeit standen uns Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei. Herrn P.D. Dr. Ch. Tamm danken wir für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskriptes.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler-Block* bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden, wo nichts anderes bemerkt, 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chf-Ä-(1:3) (oder anderem Lösungsmittel, falls vermerkt), Waschen mit 2-n. HCl (bei CrO_3 -Oxydationen H_2SO_4), 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Adsorptionschromatographie¹⁾ an Al_2O_3 , das ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit²⁾ und bei 180–190° reaktiviert wurde. Ausführung der Verteilungschromatographie³⁾, der Tüpfelproben⁴⁾ mit *Raymond*⁵⁾ oder *Kedde-Reagens*⁶⁾, der *Keller-Kiliani-Reaktion*⁷⁾, der Zuckerprüfung⁸⁾, der Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung⁹⁾, der Farbreaktion mit methanolischer $NaOH$ ³⁾ und der Papierchromatographie⁴⁾¹⁰⁾ nach früheren Angaben. Für die wichtigsten Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Ä = Äther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n.-Butanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, To = Toluol. Verhältniszahlen, z.B. Chf-Ä-(1:3) bedeuten das Verhältnis der Volumina.

Vorversuche zur Trennung von „Kristallisat Nr. 800“. a) An Al_2O_3 . 100 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 256–276° wurden an Al_2O_3 chromatographiert. Alle Fraktionen waren nach Papierchromatogramm Gemische.

b) *Verteilungschromatographie im System Wasser:Chf-Bu-(99:1)*. 300 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 256–276° wurden an 200 g Kieselgur-Wasser-(1:1) in Säule Nr. 1 der Verteilungschromatographie unterworfen. Die Fraktionen 15–18 (174 mg, eluiert mit Chf-Bu-(99:1)) gaben aus Me-Ä 151 mg feines Kristallpulver, Smp. 247–271°. Die Fraktion 19 (137 mg, eluiert mit demselben Gemisch) gab aus Me-Ä 112 mg Kristallpulver, Smp. 265–267°, $[\alpha]_D^{20} = -32,0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,8103$ in Me).

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67)	Ber. C 65,43	H 8,41	$-OCH_3$ 5,63%
$C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65)	Ber. „, 63,81	„, 7,85	„, 5,49%
	Gef. „, 64,67	„, 8,19	„, 5,47% (OAB)

¹⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Trans. Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

²⁾ J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944).

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

⁴⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

⁵⁾ W. D. Raymond, Analyst 63, 478 (1938); 64, 113 (1939).

⁶⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. 52, 643 (1952).

⁷⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

⁸⁾ P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. 34, 1750 (1951).

⁹⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 38, 98 (1955).

¹⁰⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 680 (1954).

Nach einer von Herrn P.D. Dr. *E. Wiesenberger* mit 4,124 mg Subst. durchgeföhrten Acetylbestimmung (mit saurer Verseifung) war das Material acetylfrei. — Es zeigte im Papierchromatogramm im System Formamid:Chf zwei und im System Wasser:Bu-To-(1:1) zwei bis drei Flecke¹⁾. *Raymond*- und *Kedde*-Reaktionen: positiv; *Keller-Kilian*-Reaktion: negativ; Zuckerprüfung: positiv (schwach); Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung: negativ; Tetranitromethan gab keine Färbung.

Trennung durch Verteilungschromatographie im System Wasser:Bu-To-(1:1)²⁾. Zur Trennung diente Säule Nr. 2. Sie wurde mit 350 g gereinigtem³⁾ Papierpulver (*Whatman* Nr. 1) beschickt, das mit 175 cm³ schwerer Phase getränkt und nach Suspension in leichter Phase wie früher beschrieben in die Säule gefüllt und gleichmässig gepresst wurde. Zur Bereitung der Lösungsmittel wurden 1 Teil dest. Wasser mit 5 Teilen frisch dest. n-Butanol und 5 Teilen gereinigtem und frisch dest. Toluol⁴⁾ geschüttelt.

1,096 g rohes „Kristallisat Nr. 800“ (0,785 g vom Smp. 256—279° und 0,311 g aus Mutterlauge) wurden in Methanol gelöst und im Vakuum rasch eingedampft. Der verbleibende Schaum wurde in 30 cm³ Methanol und 3,5 cm³ Wasser gelöst mit 7 g gereinigtem trockenem Papierpulver vermischt, unter Schütteln im Vakuum vom Methanol befreit und mit etwas leichter Phase aufgeschlemmt auf die Säule gepresst. Zum Schluss wurde noch mit 3,5 g Papierpulver gedeckt und anschliessend normal chromatographiert. Durchlaufgeschwindigkeit 24 cm³ pro Std. Mit mechanischem Fraktionensammler wurden Fraktionen von je 20 cm³ abgetrennt. Über das Ergebnis orientiert Tab. 4.

Tabelle 4.

Trennung von 1,096 g rohem „Kristallisat Nr. 800“.

Fraktionsnummer	Eindampfrückstand					
	Menge in mg	Papierchromatogramm	Kristalle aus Me-Ä			Bezeichnung
			Menge in mg	Smp.		
1—20	246	A	112	252—254°		Arriagosid
21—30	42	A+B				
31—33	81	A+B				
34—50	201	B				
51—60	110	A(?) + B+C				
61—75			117	266—267°		Gossweilosid
76—100	20	B+C				
101—124	80	B(?) + C				
125—145	110	C				
146—174	74	C	138	236—241°		Wallosid
175—180	35	C				
			Dunkles Harz, <i>Raymond</i> -Reaktion mit 1 mg nur schwach positiv, verworfen.			

¹⁾ Zwei Flecke wurden erhalten, wenn Arriagosid und Gossweilosid sich nicht völlig trennten; sie gaben dann nur einen grossen Fleck (A+B).

²⁾ Toluol hat den Nachteil, dass es relativ rasch autoxydiert, so dass auch bei leerer Säule stets ein Eindampfrückstand (Peroxyde und Zersetzungspprodukte) resultiert.

³⁾ Reinigung des Papierpulvers vgl. *S. A. Simpson, J. F. Tait, A. Wettstein, R. Neher, J. v. Euw, O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **37**, 1163 (1954), bes. S. 1189.

⁴⁾ Das Toluol war nach Destillation über Na in verschlossener Flasche im Dunkeln ca. 1 Woche haltbar (hinterliess nach neuer Destillation keinen wägbaren Rückstand). Sicherheitshalber wurde es aber täglich frisch über Na destilliert. Das Butanol- und Wasser-haltige Gemisch musste unbedingt jeden Tag frisch bereitet werden, da es sonst einen merklichen Eindampfrückstand gab.

Alle Mutterlaugen der reinen Kristalle, sowie alle Mischfraktionen bis Nr. 174 (590 mg) wurden mit weiteren 192 mg „Kristallisat Nr. 800“ vereinigt und das Ganze (782 mg) genau gleich chromatographiert, worauf noch 58 mg reines Arriagosid, Smp. 252–254° und 64 mg reines Wallosid, Smp. 236–241°, erhalten werden konnten. 214 mg verblieben als Gemisch A+B+C.

Arriagosid (Heg. 53). Aus Me-Ä feines farbloses Kristallpulver, Smp. 252–254°; $[\alpha]_D^{27} = -41,8^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,87947 in Me). Gewichtsverlust bei Trocknung 0–0,96%.

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67)	Ber. C 65,43	H 8,41%
$C_{30}H_{44}O_9$ (548,65)	Ber. „, 65,67	„, 8,08%
	Gef. „, 65,81; 66,05 „, 8,46;	8,48% (OAB; A.P.)

Farbreaktionen siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektren Fig. 4.

Formylierung. 25 mg getrocknetes Arriagosid in 1 cm³ abs. Pyridin bei –15° mit 7 cm³ Gemisch von 5 cm³ 99-proz. Ameisensäure und 2 cm³ Acetanhydrid versetzt, 1/2 Std. bei –15°, 1 Std. bei 0° und 14 Std. bei 20° unter H₂O-Ausschluss stehengelassen. Nach Eindampfen im Vakuum in Chf aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der farblose Schaum (31 mg) gab bisher keine Kristalle.

Acetylierung. 20 mg Arriagosid in 0,5 cm³ abs. Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid 18 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 26 mg farblosen Schaum, der auch nach Chromatographie an Al₂O₃ sowie nach kurzem Kochen mit Me-Wasser¹⁾ nicht kristallisierte. Tetranitromethan gab keine Färbung.

Benzoylierung. 20 mg Arriagosid (gut getrocknet) in 1 cm³ abs. Pyridin bei 0° mit 0,2 cm³ Benzoylchlorid versetzt, 1 Std. bei 0° und 22 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 0,2 cm³ Methanol versetzt und noch 2 Std. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde an Al₂O₃ chromatographiert. Etwas Benzoesäuremethylester wurde in den ersten Fraktionen abgetrennt. Die mit Chf eluierten Anteile gaben 33 mg farblosen Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

Bis-O-3,5-dinitrobenzoyl-intermediosid (Modellversuch). 50 mg getrocknetes Intermediosid in 2 cm³ abs. Pyridin mit 104 mg reinem 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 1 Std. unter H₂O-Ausschluss auf 65° erwärmt. Übliche Aufarbeitung (mit Chf) gab 74 mg neutrales Rohprodukt als rosa Schaum, das an 2 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die Fraktionen 7–9 (62 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus An-Ä 46 mg blass rosa-gelbliche Körner, Smp. 190–194°; $[\alpha]_D^{21} = -19,5^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,922 in An).

$C_{44}H_{48}O_{20}N_4$ (950,80)	Ber. C 55,58	H 4,87	N 5,89%
	Gef. „, 55,85	„, 4,68	„, 5,57%

Gossweilosid (Heg. 54). Aus Me-Ä farblose glänzende Plättchen, Smp. 266–267° (Zers.); $[\alpha]_D^{27} = -30,3^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,8005 in Me).

Gewichtsverlust bei Trocknung 0,30%.

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67)	Ber. C 65,43	H 8,41%
$C_{30}H_{44}O_9$ (548,65)	Ber. „, 65,67	„, 8,08%
	Gef. „, 65,53; 65,51 „, 8,14;	8,09% (OAB; A.P.)

Farbreaktionen siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. 4.

Acetylierungsversuch. 15 mg Gossweilosid wie oben behandelt, gaben 17 mg rohes Acetyl derivat, das auch nach Chromatographie an Al₂O₃ nicht kristallisierte. Tetranitromethan gab keine merkbare Färbung (Resultat nicht völlig eindeutig, da das Acetat selbst bereits leicht gelblich gefärbt war).

Benzoylierungsversuch. 20 mg Gossweilosid wie oben behandelt, gaben nach Chromatographie an 1 g Al₂O₃ 43 mg Benzoylderivat als blassgelblichen Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

Bis-O-3,5-dinitrobenzoylderivat. 26 mg Gossweilosid mit 78 mg 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wie oben umgesetzt, gaben 31 mg neutrales Rohprodukt als rotbraunen Schaum, der an 1,5 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-(4:1) eluierbaren Anteile

¹⁾ Vgl. J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 35, 1560 (1952).

(29 mg) waren ein blass rosa-gelblicher Schaum, der beim Anreiben mit Me ein Pulver vom Smp. ca. 205–215° lieferte. Eine Kristallisation gelang bisher nicht.

Wallosid (Heg. 55). Aus Me-Ä farbloses Kristallpulver, Smp. 236–241°; $[\alpha]_D^{27} = -22,8^0 \pm 2^0$ (c = 1,02938 in Me).

Gewichtsverlust bei Trocknung 1,28%.

$C_{30}H_{46}O_{10}$ (566,67) Ber. C 63,58 H 8,18%

$C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65) Ber. „, 63,81 „, 7,85% Gef. C 63,53 H 8,05% (A.P.)

Farbreaktionen siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. 4.

Formylierung. 25 mg Wallosid wie oben behandelt, gaben 31 mg rohes Formylderivat als farblosen Schaum, der bisher nicht kristallisierte.

Tri(?)O-acetyl-wallosid. a) Aus reinem Wallosid. 35 mg Wallosid wie oben acetyliert, gaben 37 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ä (Impfen¹⁾) 34 mg dünne rechteckige Blättchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus An-Ä Smp. 273–277° (Zers.) aus Me-Ä Plättchen, Smp. 214–215°; $[\alpha]_D^{21} = -3,6^0 \pm 3^0$ (c = 0,8689 in Me).

$C_{36}H_{52}O_{13}$ (692,78) Ber. C 62,41 H 7,57 O 30,02%

$C_{36}H_{50}O_{13}$ (690,76) Ber. „, 62,59 „, 7,30 „, 30,11%

Gef. „, 62,13 „, 7,43 „, 30,41% (OAB)

Farbreaktionen siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. 5.

b) Aus „Kristallisat Nr. 800“: 50 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 245–271° in 0,8 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 42 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 68 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde an 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Chf-(8:2) eluierten Anteile (27 mg) blieben amorph. Die mit Chf-Me-(98:2) eluierten Anteile (33 mg) gaben aus Me-Ä nach Impfen mit Sarmentosid-A-acetat (vom Smp. 157–160°) 15 mg dünne farblose Plättchen, Smp. 214–215°; $[\alpha]_D^{21} = -4,6^0 \pm 3^0$ (c = 0,644 in Chf).

Gef. C 63,49 H 7,87% (A.P.)

Die Mischprobe mit dem aus Me-Ä umkristallisierten Präparat a) schmolz gleich.

Dehydrierungsversuch mit CrO_3 . 18 mg Acetyl-wallosid vom Smp. 273–277° in 0,3 cm³ Eisessig mit 0,1 cm³ 2-proz. CrO_3 -Lösung (entspr. 2 mg CrO_3) versetzt und 2 Std. bei 20° stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Mit 1 Tropfen Methanol versetzt und noch 3 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 17 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ä 12 mg rechteckige Plättchen, Smp. 271–276°, Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Tri(?)O-benzoyl-wallosid. 20 mg Wallosid wurden wie oben benzoiliert und das Rohprodukt an 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Chf-(2:1) eluierten Anteile (21 mg) gaben aus Me 14 mg farblose Nadeln, Smp. 281–283° (Zers.); $[\alpha]_D^{21} = +19,2^0 \pm 3^0$ (c = 0,8313 in Chf).

$C_{51}H_{58}O_{13}$ (878,97) Ber. C 69,69 H 6,65%

$C_{51}H_{56}O_{13}$ (876,96) Ber. „, 69,85 „, 6,45% Gef. C 69,89 H 6,50% (A.P.)

Tetranitromethan gab keine Färbung. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), rosa (1'), schmutzig grün (30'), graugrün (1–16 Std.).

Hydrolyse von Wallosid. 73 mg Wallosid vom Smp. 234–241° wurden warm in 10 cm³ Dioxan-Aceton-(1:1) gelöst, bei 20° mit 0,1 cm³ konz. HCl versetzt und 10 Tage bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 10 cm³ Wasser versetzt, im Vakuum bei 25° auf 20 cm³ eingeengt und diese Behandlung noch zweimal wiederholt. Hierauf wurde fünfmal mit je 30 cm³ Chf und noch dreimal mit je 20 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit 3 cm³ Wasser, 2 cm³ 2-n. Sodalösung und 2 cm³ Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 30 mg Chf-Extrakt und 5 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (nicht untersucht).

Die wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden im Vakuum von organischen Lösungsmitteln befreit, bei 0° mit reinem Ag_2CO_3 neutralisiert und durch ein mit Ag_2CO_3 gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat wurde bei 0° mit H_2S gesättigt und durch

¹⁾ Hierfür diente Präparat b).

ein mit wenig ausgekochter Kohle gedichtetes Filter genutzt. Das farblose Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig abs. Alkohol verflüssigt und mit Aceton versetzt. Es wurde von wenig Flocken abfiltriert. Das Filtrat gab beim Eindampfen im Vakuum 11 mg Zuckersirup.

Wallogenin. Die 30 mg Chf-Extrakt aus Spaltung von Wallosid gaben aus wenig Me-Ä 26 mg fast farblose Prismen (in Aufsicht Rechtecke mit Diagonalkanten), Smp. 248—252°. Zweimaliges Umkristallisieren gab 20 mg farblose Kristalle, Smp. 248—252°; $[\alpha]_D^{22} = -21,9^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,9137 in Me). Analyse siehe unten bei Präp. Heg. 18.

Nach Smp., Drehung, Mischprobe und Papierchromatogramm identisch mit Präparat Heg. 18 (krist. Genin aus Spaltung von „Kristallisat Nr. 800“, siehe unten). Farbreaktion siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 5.

O-Acetyl-wallogenin. 19 mg Wallogenin in 0,8 cm³ abs. Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 25 mg neutrales Rohprodukt. Aus Methanol 18 mg lange farblose Prismen, Smp. 262—266°; $[\alpha]_D^{25} = -12,3^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,8909 in An).

$C_{27}H_{38}O_8$ (490,57)	Ber. C 66,10	H 7,81	O 26,09%
$C_{27}H_{36}O_8$ (488,56)	Ber. „ 66,37	„ 7,43	„ 26,20%
	Gef. „ 66,17	„ 7,54	„ 25,98% (OAB)

D-Digitalonsäurelacton aus Wallosid. Die 11 mg roher Zuckersirup aus Spaltung von Wallosid wurden mit Br₂-Wasser oxydiert¹⁾ und gaben 9 mg rohes Dehydrierungsprodukt. Aus An-Ä 7 mg kurze farblose Prismen, Smp. 136—138°, Misch-Smp. mit D-Digitalonsäure-lacton ebenso.

Hydrolyse von „Kristallisat Nr. 800“. a) *Mit HCl in Dioxan-Aceton.* 200 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 245—279° wurden in 10 cm³ Dioxan heiss gelöst, nach Erkalten mit 10 cm³ Aceton und 0,2 cm³ konz. HCl versetzt und 11 Tage bei 20° stehengelassen. Aufarbeitung wie bei Hydrolyse von Wallosid gab 158 mg Chf-Extrakt und 14 mg rohen Zuckersirup (nicht untersucht).

Die 158 mg Chf-Extrakt gaben aus Me-Ä 17 mg Wallogenin in durchsichtigen Rhomboedern, Smp. 246—252°. Die Mutterlauge wurde an 5 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Chf eluierbaren Anteile (86 mg) gaben aus Me-Ä weitere 14 mg Wallogenin in Rhomben, Smp. 256—259°. Die vereinigten Kristalle (31 mg) lieferten aus Me-Ä 28 mg analysenreines Wallogenin (Präp. Heg. 18), farblose Rhomben, Smp. 256—259° (Zers., sintert ab 200°); $[\alpha]_D^{19} = -21,9^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,004 in Me).

Gewichtsverlust bei Trocknung 9,1; 9,7%.

$C_{23}H_{34}O_6$ (406,50)	Ber. C 67,95	H 8,43%
$C_{23}H_{32}O_6$ (404,48)	Ber. „ 68,29	„ 7,97%
	Gef. „ 68,25; 68,34	„ 7,93; 7,90% (OAB; A.P.)

Identisch mit Präparat aus reinem Wallosid.

b) *Mit HCl in Chloroform.* 100 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 265—267° in 10 cm³ frisch bereitetem abs. Chloroform (alkoholfrei), das vorher mit trockenem HCl-Gas bei 0° gesättigt worden war²⁾, durch 3-stündiges Schütteln bei 20° gelöst. Bald nachher begann Abscheidung von gelben Tröpfchen. Es wurde noch 20 Std. bei 20° geschüttelt, dann mit etwas Eis versetzt und zweimal mit 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen. Die Waschlösungen passierten noch 2 Scheidetrichter mit je 15 cm³ Chf. Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen gab 57 mg rohen Chf-Extrakt. — Die wässrigen Anteile wurden noch zweimal mit je 25 cm³ Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt und lieferten noch 32 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (nicht untersucht).

Die 57 mg Chf-Extrakt wurden an 1,5 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Chf eluierten Anteile (29 mg) gaben aus Me-Ä 4 mg Wallogenin, Smp. 257—259°, Mischprobe ebenso. Auch die Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ war gleich.

¹⁾ Ausführung wie bei J. P. Rosselet, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **34**, 2143 (1951).

²⁾ H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 166 (1955).

³⁾ H. Kiliani, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2866 (1930).

c) *Mit HCl in wässriger Essigsäure.* 200 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 256—270° wurden mit 2 cm³ einer Mischung von Eisessig-Wasser-konz. Salzsäure-(3,5: 5,5:1)³) versetzt (wobei grasgrüne Färbung eintrat) und 1 Std. auf 100° erhitzt. Aufarbeitung wie oben gab 136 mg Chf-Extrakt (gelber Schaum) und 32 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (nicht untersucht). Der Chf-Extrakt wurde an 4 g Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Be-Chf-(3:1) eluierten Anteile (47 mg) gaben aus Me-Ä ca. 1 mg Kristalle, Smp. 264—267° (nicht untersucht). Die übrigen Fraktionen kristallisierten nicht.

Die saure wässrige Phase wurde im Vakuum so weit als möglich von organischen Lösungsmitteln befreit und weiter wie bei Isolierung des Zuckers aus Wallosid behandelt. Erhalten wurden 40 mg roher Zuckersirup. Aus An-Ä unter H₂O-Ausschluss und Impfen 36 mg krist. Digitalose, Smp. 94—96°. Umkristallisieren gab farblose feine Nadeln, Smp. 99—101°. Trocknung 5 Std. bei 0,01 Torr und 20°; $[\alpha]_D^{25} = +104,5^\circ \pm 3^\circ$ (0,7905 in Wasser nach 5 Std.). Die Mischprobe mit authentischer D-Digitalose aus Panstrosid schmolz gleich.

D-Digitalonsäure-lacton. 26 mg des obigen Zuckers wurden mit Br₂-Wasser wie oben oxydiert. Das rohe Dehydrierungsprodukt (22,5 mg) gab aus An-Ä 20 mg farblose Prismen, Smp. 137—139°; $[\alpha]_D^{20} = -82,5^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,9634 in Wasser).

Authentisches D-Digitalonsäure-lacton (aus Emeyamarin) und die Mischprobe schmolzen gleich.

Behandlung von „Kristallisat Nr. 800“ mit konz. HCl. 5 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 256—276° wurden bei 0° mit 0,05 cm³ konz. HCl versetzt und 2 1/2 Std. in N₂-Atmosphäre bei 0° stehenglassen. Die Lösung färbte sich momentan grünbraun. Übliche Aufarbeitung bei 4° gab 3,6 mg Präparat Nr. Heg. 46 als hellgelben Schaum. UV.-Absorptionsspektren siehe Fig. 4.

Zum Vergleich wurden 8 mg Gitoxigenin genau gleich behandelt. Sie gaben 7 mg Präparat Nr. Heg. 43b als hellgelben, teilweise krist. Schaum. UV.-Absorptionsspektren siehe Fig. 4.

Behandlung von „Kristallisat Nr. 800“ mit Methanol. 50 mg „Kristallisat Nr. 800“ vom Smp. 256—279° wurden in 10 cm³ Methanol 62 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde im Vakuum eingedampft. Aus Me-Ä 36 mg Kristalle, Smp. 268—270°. Sie gaben im Papierchromatogramm (System Wasser:Bu-To-(1:1)) drei Flecke wie das Ausgangsmaterial.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A. P.*), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Trennung von „Kristallisat Nr. 800“ (einem isomorphen Gemisch von 3 Glykosiden aus den Samen von verschiedenen Strophanthus-Arten der *S. intermedium*-Gruppe) wird beschrieben. Die Trennung gelang durch Verteilungschromatographie. Es wurden 3 wahrscheinlich reine Glykoside erhalten, die als Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid bezeichnet werden. Nur das letztere gab krist. Derivate und ein krist. Genin, das als Wallogenin bezeichnet wird. Wallosid enthält als Zuckerkomponente D-Digitalose. Sehr wahrscheinlich gilt dies auch für Arriagosid und Gossweilosid.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.