

## 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. Mitteilung<sup>1)2)</sup>****von H. Hegedüs und T. Reichstein.**

(10. VI. 55.)

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

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

<sup>2)</sup> Abkürzungen wie Be = Benzol usw. siehe Einleitung im Exp. Teil.

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

<sup>4)</sup> H. Hess, Ber. Schweiz. Botan. Ges. **62**, 80 (1952).

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

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

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

stallisat Nr. 800“ bezeichnet<sup>1)</sup>). Es dürfte mit dem „new glycoside“ von *Salmon, Foppiano & Bywater*<sup>2)</sup> weitgehend identisch sein<sup>1)</sup>). 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 benützt. 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°	$-41,8^\circ \pm 3^\circ$	$C_{30}H_{46}O_9$	(?) <sup>3)</sup>
Gossweilosid	B	Farblos glänzende Plättchen (Me)	266–267°	$-30,3^\circ \pm 3^\circ$	$C_{30}H_{44}O_9$	(?) <sup>4)</sup>
Wallosid	C	Farbloses krist. Pulver (Me)	236–241°	$-22,8^\circ \pm 2^\circ$	$C_{30}H_{44-46}O_{10}$	(?) <sup>5)</sup>

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

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

<sup>3)</sup> Nur Schulter mit  $\log \epsilon = 1,38$ – $1,30$  zwischen 280–300 m $\mu$ , vgl. Fig. 4.

<sup>4)</sup> Nur Schulter bei ca. 290 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 0,95$ , vgl. Fig. 4.

<sup>5)</sup> Nur hohe Schulter mit  $\log \epsilon = 1,76$ – $1,64$  zwischen 280–300 m $\mu$ , 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.

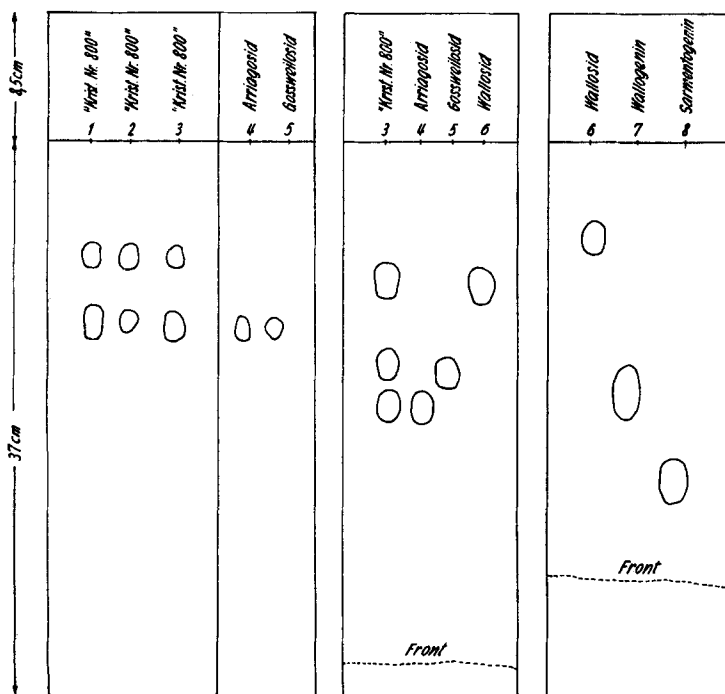
Überall wurde *Whatman*-Papier Nr. 4 verwendet.

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 „Kristallinat Nr.800“ aus *Strophanthus intermedius*.  
 2 = 0,05 mg „Kristallinat Nr.800“ aus *Strophanthus intermedius*, (Samenprobe g)<sup>1)</sup>.  
 3 = 0,05 mg „Kristallinat Nr.800“ aus *Strophanthus intermedius*, (Samenprobe e)<sup>1)</sup>.  
 4 = 0,03 mg Arriagosid.  
 5 = 0,03 mg Gossweilosid.  
 6 = 0,05 mg Wallosid.  
 7 = 0,05 mg Wallogenin.  
 8 = 0,03 mg Sarmetogenin.

Auf Methoxylbestimmungen wurde wegen Substanzmangel verzichtet. Da die Methoxylbestimmung bei „Kristallinat 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-Kiliani*-Reaktion negativ, die Zuckerprüfung positiv, Tetranitromethan gab

<sup>1)</sup> J. v. Eeuw, H. Hegedis, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1493 (1954).

keine Färbung und die Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung<sup>1)</sup> negativ<sup>2)</sup>. Aus den UV.-Absorptionsspektren (Fig. 4 und 5) ist ersichtlich, dass alle drei Stoffe die für den Butenolidring typische Absorption zeigen ( $\lambda_{\max} = \text{ca. } 217 \text{ m}\mu$ ). Ein sicherer Schluss bezüglich An- oder Abwesenheit einer Aldehyd- oder Ketogruppe ist dagegen nicht möglich. Die hohe Absorption des Wallosids zwischen 280–300  $\text{m}\mu$  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. Acetat<sup>3)</sup> 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  $\text{CrO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 Aceton<sup>4)</sup> 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

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

<sup>2)</sup> Zur Oxydation wurde sicherheitshalber in allen drei Fällen sowohl  $\text{CrO}_3$  wie  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Acetat verwendet.

<sup>3)</sup> Dasselbe Acetat wurde bereits früher durch direkte Acetylierung von „Kristallisiert Nr. 800“ in schlechter Ausbeute erhalten, vgl. Tab. 4, *Helv.* **37**, 1509 (1954).

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

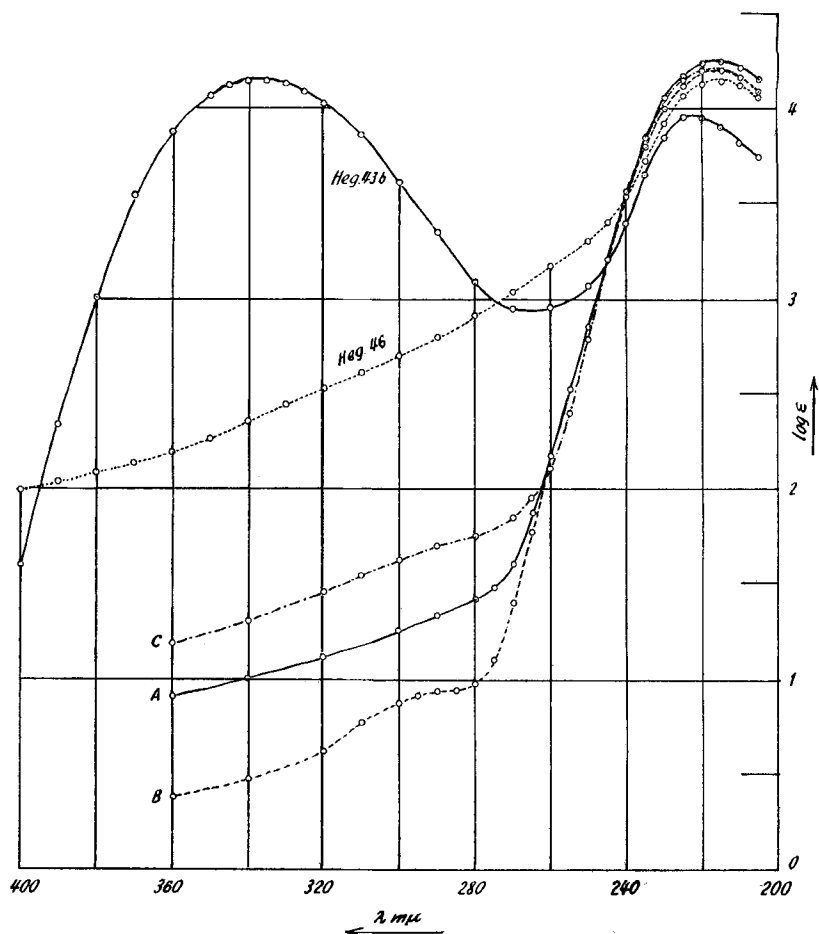


Fig. 4.

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

- Kurve A = Arriagosid, Maximum bei 217 mμ,  $\log \varepsilon = 4,26$ , ber. auf  $C_{30}H_{46}O_9 = 550,67$ .
- Kurve B = Gossweilosid, Maximum bei 217 mμ,  $\log \varepsilon = 4,20$ , ber. auf  $C_{30}H_{44}O_9 = 548,65$ .
- Kurve C = Wallosid, Maximum bei 218 mμ,  $\log \varepsilon = 4,20$ , ber. auf  $C_{30}H_{46}O_{10} = 566,67$ .
- Kurve Heg. 43b = Dianhydro-gitoxigenin, Rohprodukt aus Gitoxigenin mit konz. HCl bei 0°. Maxima bei 338 mμ,  $\log \varepsilon = 4,14$  und bei 223 mμ,  $\log \varepsilon = 3,97$ , ber. auf  $C_{23}H_{30}O_3 = 354,47$ .
- Kurve Heg. 46 = Rohprodukt aus „Kristalliat Nr. 800“ mit konz. HCl bei 0°. Maximum bei 215 mμ,  $\log \varepsilon = 4,13$ , ber. auf  $C_{30}H_{44}O_8 = 532,65$ .

<sup>1)</sup> 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°

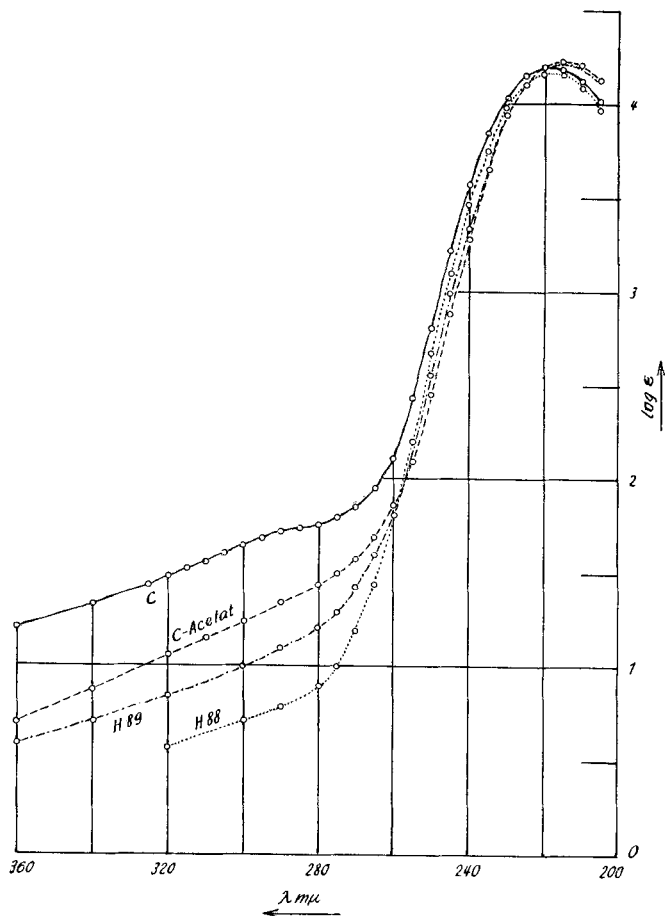


Fig. 5.

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

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

<sup>1)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Unicam SP 500 Spektrophotometer.

Tabelle 2.  
Farbreaktionen<sup>1)</sup>.

	„riagosid	Gossweilosid	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 gelb gelb gelb farblos	farblos farblos farblos farblos farblos	farblos gelb gelb gelb farblos	farblos farblos farblos farblos farblos
Farbreaktion mit 84-proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0' orange 5' kastanienbraun 15' kastanienbraun 30' kastanienbraun mit 60' grau-violetttem Rand 2 Std. graublau (grünstichig) 18 Std. stahlblau	orange kastanienbraun kastanienbraun kastanienbraun mit grauvioletttem Rand grauublau (grünstichig) grauublau (grünstichig) stahlblau	rosa kastanienbraun kastanienbraun kastanienbraun mit graublauem Rand grauublau (rotstichig) grauublau (rotstichig) verblasst	orange braunorange braunorange mit türkis Rand türkis türkis türkis türkis	orange orange orange mit türkis Rand türkis türkis türkis grau	farblos orange orange orange mit grünem Rand grün grün grün
Farbreaktion mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0' gelborange 2' kastanienbraun 15' kastanienbraun mit 30' grau-blauem Rand 60' graublau (grünstichig) 3 Std. stahlblau	gelborange kastanienbraun kastanienbraun mit grau-blauem Rand grauublau (grünstichig) grauublau (grünstichig) stahlblau	rotorange orange orange mit grau-blauem Rand grauublau (rotstichig) grauublau (rotstichig) verblasst	orange orange orange orange mit grau-blauem Rand grau-blauem Rand	orange orange orange orange mit türkis Rand türkis	gelborange gelborange gelborange gelborange grünem Rand grün
Keller-Kiliani-Reaktion	negativ	negativ	negativ			
Zuckerprüfung	positiv	positiv	positiv		negativ	
Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung <sup>2)</sup>	negativ	negativ	negativ			
Tetranitromethan	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung

<sup>1)</sup> Ausführung siehe Einleitung zu Exper. Teil.<sup>2)</sup> Oxydation mit CrO<sub>3</sub> sowie mit CuH-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 D-Digitalose im Wallosid, entsprechend der Regel von *Klyne*<sup>1)</sup>, mit dem Genin  $\beta$ -glykosidisch verknüpft ist.

**Tabelle 3.**  
Molekulare Drehungen.

	$[\text{M}]_{\text{D}}$
Wallosid . . . . .	$-131,5^{\circ} \pm 11^{\circ}$ (Me)
Wallogenin . . . . .	$-89,0^{\circ} \pm 8^{\circ}$ (Me)
Differenz = Drehungsbeitrag des Zuckeranteils . .	$-42,5^{\circ} \pm 19^{\circ}$
$\alpha$ -Methyl-D-digitalosid (nicht ganz rein) <sup>2)</sup> . . . . .	$+243^{\circ} \pm 6^{\circ}$ (An)
$\beta$ -Methyl-D-digitalosid (nicht ganz rein) <sup>3)</sup> . . . . .	$-5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (Me)

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

Energische saure Hydrolyse von 200 mg „Kristallinat Nr. 800“ mit HCl in wässriger Essigsäure<sup>4)</sup> bei 100° gab 40 mg farblosen Zuckersirup, aus dem sich 36 mg krist. D-Digitalose gewinnen liessen. Dies spricht stark dafür, dass alle drei Glykoside D-Digitalose als Zuckerkomponente enthalten. Eine weitere Probe (200 mg) „Kristallinat Nr. 800“ wurde der Spaltung mit HCl in Dioxan-Aceton<sup>5)</sup> 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 „Kristallinat Nr. 800“ mit HCl in Chloroform<sup>6)</sup> erhalten. Eine Probe „Kristallinat 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.

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

<sup>2)</sup> Ch. *Tamm*, Helv. **32**, 163 (1949).

<sup>3)</sup> F. *Reber* & T. *Reichstein*, Helv. **29**, 343 (1946).

<sup>4)</sup> Vgl. H. *Kilian*, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2866 (1930).

<sup>5)</sup> Dioxan musste zugegeben werden, weil „Kristallinat Nr. 800“ in Aceton praktisch unlöslich ist.

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



Schliesslich wurde eine Probe „Kristallinat Nr. 800“  $2\frac{1}{2}$  Std. unter  $O_2$ -Ausschluss mit konz. HCl bei  $0^\circ$  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 *Arbeitsbeschäftigungskrediten 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  $200^\circ$  etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden, wo nichts anderes bemerkt, 1 Std. bei 0,01 Torr und  $70^\circ$  getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und  $100^\circ$  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. Adsorptionschromatographie<sup>1)</sup> an  $Al_2O_3$ , das ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit<sup>2)</sup> und bei  $180$ – $190^\circ$  reaktiviert wurde. Ausführung der Verteilungschromatographie<sup>3)</sup>, der Tüpfelproben<sup>4)</sup> mit *Raymond*-<sup>5)</sup> oder *Kedde*-Reagens<sup>6)</sup>, der *Keller-Kiliani*-Reaktion<sup>7)</sup>, der Zuckerprüfung<sup>8)</sup>, der Farbreaktion auf 11,12-Ketolgruppierung<sup>9)</sup>, der Farbreaktion mit methanolischer  $NaOH$ <sup>3)</sup> und der Papierchromatographie<sup>4)</sup><sup>3)</sup><sup>10)</sup> 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 „Kristallinat Nr. 800“. a) An  $Al_2O_3$ . 100 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp.  $256$ – $276^\circ$  wurden an  $Al_2O_3$  chromatographiert. Alle Fraktionen waren nach Papierchromatogramm Gemische.

b) Verteilungschromatographie im System Wasser:Chf-Bu-(99:1). 300 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp.  $256$ – $276^\circ$  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.  $247$ – $271^\circ$ . Die Fraktion 19 (137 mg, eluiert mit demselben Gemisch) gab aus Me-Ä 112 mg Kristallpulver, Smp.  $265$ – $267^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -32,0^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8103$  in Me).

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67)	Ber. C 65,43	H 8,41	–OCH <sub>3</sub> 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)

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

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

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

<sup>4)</sup> O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

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

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

<sup>7)</sup> J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

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

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

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

Nach einer von Herrn P.D. Dr. E. Wiesenberger mit 4,124 mg Subst. durchgeführten 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 Flecke<sup>1)</sup>. *Raymond*- und *Kedde*-Reaktionen: positiv; *Keller-Kiliani*-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)<sup>2)</sup>. Zur Trennung diente Säule Nr. 2. Sie wurde mit 350 g gereinigtem<sup>3)</sup> Papierpulver (*Whatman* Nr. 1) beschickt, das mit 175 cm<sup>3</sup> 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. Toluol<sup>4)</sup> geschüttelt.

1,096 g rohes „Kristallinat 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 cm<sup>3</sup> Methanol und 3,5 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> pro Std. Mit mechanischem Fraktionensammler wurden Fraktionen von je 20 cm<sup>3</sup> abgetrennt. Über das Ergebnis orientiert Tab. 4.

Tabelle 4.

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

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

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

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

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

<sup>4)</sup> 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 bereitete 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 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin bei –15° mit 7 cm<sup>3</sup> Gemisch von 5 cm<sup>3</sup> 99-proz. Ameisensäure und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt, ½ Std. bei –15°, 1 Std. bei 0° und 14 Std. bei 20° unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss stehengelassen. Nach Eindampfen im Vakuum in Chf aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der farblose Schaum (31 mg) gab bisher keine Kristalle.

*Acetylierung.* 20 mg Arriagosid in 0,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,3 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 18 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 26 mg farblosen Schaum, der auch nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie nach kurzem Kochen mit Me-Wasser<sup>1)</sup> nicht kristallisierte. Tetranitromethan gab keine Färbung.

*Benzoylierung.* 20 mg Arriagosid (gut getrocknet) in 1 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin bei 0° mit 0,2 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzt, 1 Std. bei 0° und 22 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 0,2 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und noch 2 Std. stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin mit 104 mg reinem 3,5-Dinitrobenzoylchlorid 1 Std. unter H<sub>2</sub>O-Ausschluss auf 65° erwärmt. Übliche Aufarbeitung (mit Chf) gab 74 mg neutrales Rohprodukt als rosa Schaum, das an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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).

$C_{44}H_{46}O_{20}N_4$	Ber. C 55,58	H 4,87	N 5,89%
(950,80)	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 Acetylderivat, das auch nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-(4:1) eluierbaren Anteile

<sup>1)</sup> 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°;  $[\alpha]_D^{27} = -22,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,02938$  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 Formyl-derivat 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 (Impfen<sup>1)</sup>) 34 mg dünne rechteckige Blättchen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus An-Ä Smp. 273—277° (Zers.) aus Me-Ä Plättchen, Smp. 214—215°;  $[\alpha]_D^{21} = -3,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8689$  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 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 42 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 68 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Sarmenosid-A-acetat (vom Smp. 157—160°) 15 mg dünne farblose Plättchen, Smp. 214—215°;  $[\alpha]_D^{21} = -4,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,644$  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<sub>3</sub>*. 18 mg Acetyl-wallosid vom Smp. 273—277° in 0,3 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 0,1 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Lösung (entspr. 2 mg CrO<sub>3</sub>) versetzt und 2 Std. bei 20° stehengelassen, worauf noch CrO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Be-Chf-(2:1) eluierten Anteile (21 mg) gaben aus Me 14 mg farblose Nadeln, Smp. 281—283° (Zers.);  $[\alpha]_D^{21} = +19,2^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8313$  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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 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 cm<sup>3</sup> Dioxan-Aceton-(1:1) gelöst, bei 20° mit 0,1 cm<sup>3</sup> konz. HCl versetzt und 10 Tage bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, im Vakuum bei 25° auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt und diese Behandlung noch zweimal wiederholt. Hierauf wurde fünfmal mit je 30 cm<sup>3</sup> Chf und noch dreimal mit je 20 cm<sup>3</sup> Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit 3 cm<sup>3</sup> Wasser, 2 cm<sup>3</sup> 2-n. Sodalösung und 2 cm<sup>3</sup> Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und durch ein mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat wurde bei 0° mit H<sub>2</sub>S gesättigt und durch

<sup>1)</sup> 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 „Kristallinat Nr. 800“, siehe unten). Farbreaktion siehe Tab. 2, UV.-Absorptionsspektrum siehe Fig. 5.

*O-Acetyl-wallogenin*. 19 mg Wallogenin in 0,8 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> 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 <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>8</sub> (490,57)	Ber. C 66,10	H 7,81	O 26,09%
C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> (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 Br<sub>2</sub>-Wasser oxydiert<sup>1)</sup> 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 „Kristallinat Nr. 800“. a) *Mit HCl in Dioxan-Aceton*. 200 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 245–279° wurden in 10 cm<sup>3</sup> Dioxan heiss gelöst, nach Erkalten mit 10 cm<sup>3</sup> Aceton und 0,2 cm<sup>3</sup> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> (406,50)	Ber. C 67,95	H 8,43%
C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> (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 „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 265–267° in 10 cm<sup>3</sup> frisch bereitetem abs. Chloroform (alkoholfrei), das vorher mit trockenem HCl-Gas bei 0° gesättigt worden war<sup>2)</sup>, 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 cm<sup>3</sup> Chf. Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen gab 57 mg rohen Chf-Extrakt. — Die wässerigen Anteile wurden noch zweimal mit je 25 cm<sup>3</sup> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war gleich.

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

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

<sup>3)</sup> H. Kiliani, Ber. deutsch. chem. Ges. **63**, 2866 (1930).

c) Mit *HCl* in wässriger Essigsäure. 200 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 256–270° wurden mit 2 cm<sup>3</sup> einer Mischung von Eisessig-Wasser-konz. Salzsäure-(3,5:5,5:1)<sup>3</sup> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub>O-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 Br<sub>2</sub>-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 Emicymarin) und die Mischprobe schmolzen gleich.

Behandlung von „Kristallinat Nr. 800“ mit konz. HCl. 5 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 256–276° wurden bei 0° mit 0,05 cm<sup>3</sup> konz. HCl versetzt und 2 ½ Std. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 0° stehengelassen. 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 „Kristallinat Nr. 800“ mit Methanol. 50 mg „Kristallinat Nr. 800“ vom Smp. 256–279° wurden in 10 cm<sup>3</sup> 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 „Kristallinat Nr. 800“ (einem isomorphen Gemisch von 3 Glykosiden aus den Samen von verschiedenen *Strophanthus*-Arten der *S. intermedius*-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.