

malösung ohne Anticoagulans die Extinktion gemessen. Die Schichtdicke betrug 5 mm. Die Messungen wurden so rasch als möglich ausgeführt, um einen Alterungseffekt des Plasmas (Flockung durch zu langes Stehen bei Zimmertemperatur) zu verhindern. Die Messresultate finden sich in Tab. 4.

Die Schwefelanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. H. Waldmann) ausgeführt.

Summary.

The preparation of fractionated polyvinyl alcohol polysulfuric acid esters (PVAS) is described. Such esters have anticoagulant properties and in view of this are used as model substances of synthetic heparines.

Measurements of viscosities and of some rates of hydrolysis of PVAS are presented.

Fractionated specimens of PVAS of varying degree of polymerization showed a certain relationship between physical constants and biological properties.

The anticoagulant activity and toxicity increase with increasing average degree of polymerization and increasing sulfur content.

An analogous relation is found for the turbidity produced by PVAS in citrated ox plasma.

Wissenschaftliche Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

18. Die Glykoside von *Strophanthus mirabilis* Gilg.

Glykoside und Aglykone, 88. Mitteilung¹⁾

von P. R. O. Bally²⁾, O. Schindler und T. Reichstein.

(I. XII. 51.)

Strophanthus mirabilis Gilg ist eine im trockenen Halbwüstengebiet des nördlichen tropischen Ostafrika heimische Strophanthusart, die nicht schlingt, sondern als Buschform wächst. Sie gehört zu den S.-Arten mit lang ausgebildeten Blütenzipfeln. Im Blütenbau steht sie *S. eminii* nahe, von der sie sich besonders durch die sehr kleinen Blätter unterscheidet. Durch die Bemühungen von Herrn Lt. Col. W. A. Venour erhielt der eine von uns eine kleine Menge reifer Samen, die für eine präparative Analyse nicht ausreichten und daher mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht wurden³⁾.

¹⁾ 87. Mitteilung: K. Reyle & T. Reichstein, Helv. **35**, 98 (1952).

²⁾ Botanist, Coryndon Memorial Museum, Nairobi, Kenya Col.

³⁾ Inzwischen ist von Lt. Col. Venour noch eine grössere Menge Samen gesammelt worden, so dass auch eine präparative Untersuchung folgen soll.

Das Material wurde von Herrn Lt. Col. W. A. Venour persönlich im Dezember 1950 in der Umgebung von Mackinnon Road, Voi-District, Kenya Col. gesammelt¹⁾. In den trockenen Teilen dieser Gegend wächst ausser *S. mirabilis* keine andere Strophanthus-Art²⁾. Ausserdem sandte Lt. Col. Venour ganze Früchte und Herbarmaterial, das der eine von uns (P.R.O.B.) mit Belegstücken im Herbarium des Museums Nairobi vergleichen und mit Sicherheit als *S. mirabilis* identifizieren konnte.

Extraktion und Vorbehandlung der Extrakte wurde genau so durchgeführt, wie kürzlich bei *S. ledienii* beschrieben³⁾. Die Glykoside aus einem Samen wurden mit 0,05-n. H₂SO₄ hydrolysiert und das erhaltene Gemisch mit dem Reagens T von Girard & Sandulesco in Aldehyde und aldehydfreie Anteile getrennt. Die Aldehyde (Fig. Ib, 2) gaben bei der Chromatographie nur einen Fleck, dessen Laufstrecke innerhalb der Fehlergrenze derjenigen von Strophanthidin (25) entsprach. Die aldehydfreien Anteile (Fig. Ia, 1) gaben 3 Flecke, von denen zwei Wanderungsgeschwindigkeiten aufwiesen, die ungefähr denjenigen von Periplogenin (28) und Strophanthidol (24) entsprachen. Der oberste schwache Fleck wurde nicht identifiziert; er entspricht in seiner Lage dem nicht identifizierten Stoff in Extrakten von *S. nicholsonii*, *S. ledienii* und *S. gracilis* (vgl. Mitteilung über *S. ledienii* loc. cit.). Ein dem Emicymarin entsprechender Fleck wurde hier nicht gefunden⁴⁾.

Zwei weitere Samen wurden nach der modifizierten Methode³⁾ extrahiert, indem die wasserlöslichen Anteile der darin enthaltenen Fermente zur Einwirkung gelangten. Die hierauf erhaltenen chloroformlöslichen „Monoglykoside“ wurden mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln chromatographiert (Fig. IIa und IIb). Mit Chloroform-Benzol-(9:1)⁵⁾ (Fig. IIa) wurden 5 Flecke erhalten, von denen sich der oberste bei der Chromatographie mit Chloroform (Fig. IIb, 3) in 2 Flecke auflösen liess. Von den so insgesamt erhaltenen 6 Flecken zeigten vier Wanderungsgeschwindigkeiten, wie sie den Glykosiden Emicymarin (17), Periplocymarin (18), Cymarin (20) und Cymarol (27) entsprechen. Der in Fig. IIa, 3 sichtbare zweitunterste schwache Fleck konnte nicht zugeordnet werden. Der in Fig. IIb, 3 sichtbare oberste Fleck mit sehr geringer Wanderungsgeschwindigkeit dürfte einem stärker mit HO-Gruppen beladenen wasserlöslichen Glykosid oder einem Gemisch von solchen entsprechen, die aus Wasser mit Chloroform nur schwer ausschüttelbar sind und die (besonders in den Chloroform-Alkohol-Extrakten) angereichert werden. Diese Anteile wurden hier nicht untersucht⁶⁾.

Damit ist wahrscheinlich gemacht worden, dass die Samen von *S. mirabilis* nach fermentativem Abbau als Hauptglykoside Periplocymarin, Emicymarin, Cymarin und Cymarol enthalten, also dieselben Stoffe wie *S. eminii*, *S. nicholsonii* und wahrscheinlich auch *S. ledienii*. Wie eingangs erwähnt, steht *S. mirabilis* im Bau der Blüte dem *S. eminii* nahe. Dieser nahen botanischen Verwandtschaft scheint in diesem Fall auch eine sehr ähnliche chemische Zusammensetzung der Glykoside zu entsprechen.

1) Wir möchten auch hier Herrn Lt. Col. Venour für seine grosse Mühe unseren besten Dank aussprechen.

2) Entlang den Flussläufen kommt gelegentlich *S. courmontii* Sacl. vor, der sich von *S. mirabilis* leicht unterscheiden lässt. (In der Umgebung von Mombasa ist einmal auch *S. verrucosus* (heute als *S. petersianus* var. *grandiflorus* N. E. Brown zu bezeichnen) gefunden worden.)

3) H. Hess, P. Speiser, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 1854 (1951).

4) Das nach der Fermentierung auftretende Emicymarin (Fig. IIb, 3.) dürfte in den Samen somit als Di- oder Triglykosid gebunden vorliegen, das bei der milden sauren Hydrolyse nicht gespalten wird, wohl aber bei der Fermentierung.

5) Verhältnis der Volumina.

6) Möglicherweise enthalten diese Teile auch noch Di- und Tri-glykoside, die der fermentativen Spaltung entgangen sind.

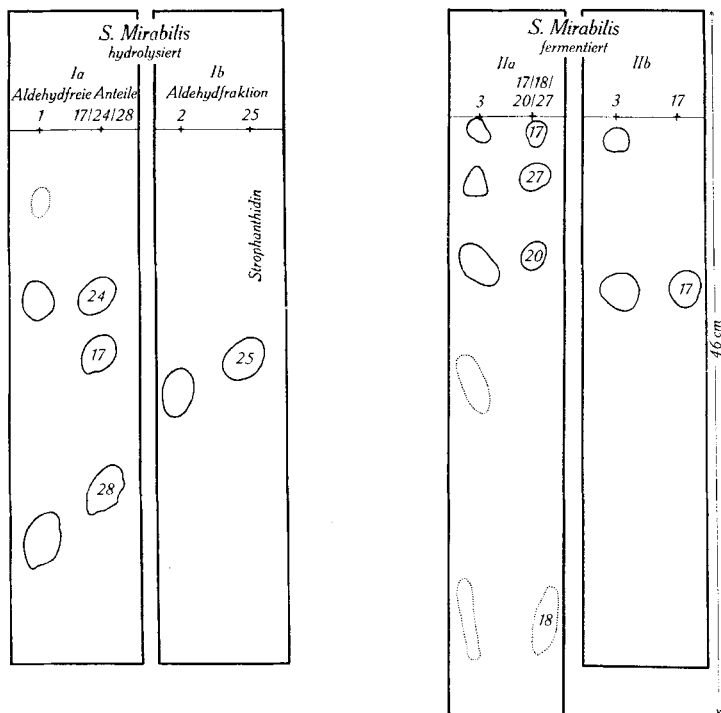


Fig. Ia und Ib.

Fig. Ia: Lösungsmittel: Chloroform. Dauer: 24 Std.

1 = Aldehydfreie Anteile nach milder saurer Hydrolyse aus einem Samen (23 mg) von *S. mirabilis*.

17/24/28 = Gemisch von je 0,015 mg Emicymarin (17), Strophanthidol (24) und Periplogenin (28).

Fig. Ib: Lösungsmittel: Chloroform. Dauer 24 Std.

2 = Aldehydfraktion nach milder saurer Hydrolyse aus einem Samen (= 23 mg) von *S. mirabilis*. 25 = 0,015 mg Strophanthidin.

Fig. IIa und IIb.

Fig. IIa: Lösungsmittel: Benzol-Chloroform-(9:1)². Dauer 24 Std.

3 = Chloroformlösliche „Monoglykoside“ nach Fermentierung aus einem Samen (= 22 mg) von *S. mirabilis*.

17/18/20/27 = Gemisch von je 0,015 mg Emicymarin (17), Periplocymarin (18), Cymarin (20) und Cymarol (27).

Fig. IIb: Lösungsmittel: Chloroform. Dauer: 24 Std.

3 = Chloroformlösliche „Monoglykoside“ nach Fermentierung aus einem Samen (= 23 mg) von *S. mirabilis*. 17 = 0,015 mg Emicymarin (17).

Zusammenfassung.

In den Samen von *Strophanthus mirabilis* Gilg liessen sich nach fermentativem Abbau mit Hilfe der Papierchromatographie 4 Stoffe nachweisen, deren Laufstrecken denjenigen von Periplocymarin, Emicymarin, Cymarin und Cymarol entsprachen.

The Coryndon Memorial Museum, Nairobi, Kenya Col.
Pharmazeutische und Organisch-chemische Anstalten
der Universität Basel.