

Zusammenfassung.

Versuche, durch Wasserabspaltung aus 4-Oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (V) oder durch *Hofmann*'schen Abbau von 4-Dimethylamino-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (VI) und anschließende Dehydrierung, die bei der 4-Amino-5-keto-Verbindung an der Luft spontan erfolgt, zum unsubstituierten Benz(cd)indol zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Beide Wege führten unter Umlagerung einer intermediär entstandenen Dihydroverbindung VII zum Benz(cd)indolin (II).

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium
„Sandoz“, Basel.

21. Die Glykoside von *Strophanthus Welwitschii* (*Baill.*) *K. Schum.*

Glykoside und Aglykone, 89. Mitteilung¹⁾

von J. v. Euw, G. A. O. Heitz, H. Hess, P. Speiser und T. Reichstein.

(5. XII. 51.)

Strophanthus Welwitschii (*Baill.*) *K. Schum.*²⁾ (syn. *S. ecaudatus Rolfe*) ist eine im tropischen Afrika weitverbreitete *Strophanthus*-Art, die im allgemeinen wenig zu variieren scheint³⁾ und sich relativ leicht erkennen lässt. Die farbige Abbildung zeigt die typischen Blüten.

Das Pflanzenmaterial.

Es standen uns die folgenden Samenproben zur Verfügung:

a) 1400 g gesammelt von Pater *J. Gerstner* (†) am 17. IX. 1949 auf und in der Nähe der Farm von Miss *A. W. Gamwell*, Chilongolwelo bei Abercorn (North Rhodesia). Diese Samen hat Pater *Gerstner* kurz vor seinem Tode gesammelt, sie erreichten uns auf Umwegen im September 1950⁴⁾ in der Originalpackung mit handschriftlicher Etikettierung

¹⁾ 88. Mitteilung: *P. R. O. Bally, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 138 (1952).

²⁾ Erstmals als *Zygonerion Welwitschii Baillon*, *Bull. Soc. Linn. Paris* **1**, 758 (1888) beschrieben.

³⁾ Nach *P. Staner & D. Michotte*, *Bull. Jard. Bot. Etat Brux.* **13**, 23 (1934), können im Congo Belge Form der Blätter und Proportionen der Blüten auch an denselben Pflanzen je nach Jahreszeit beträchtlich variieren. Eine erste Blüteperiode soll bei Beginn der Regenperiode einsetzen, bevor noch die Blätter voll entwickelt sind, spätere Blüten folgen nach normaler Blattentwicklung. In Angola setzt nach unseren Beobachtungen (*H. H. & P. S.*) die erste Blüteperiode bereits ca. 1—2 Monate vor den ersten Frühregen ein, und zwar gleichzeitig mit der Fruchtreife, bevor das junge Laub erscheint.

⁴⁾ Wir danken den Herren Präfekt *B. Wolniak* und Pater *Th. Schall* O. S. B. des Vikariats Eshowe Südafrika sowie Herrn Dr. *R. A. Dyer*, chief der Division of Botany & Plant Pathology, Department of Agriculture, Pretoria, South Africa, für ihre freundliche Hilfe bei der Weiterleitung dieses Materials.

von Dr. *Gerstner*. Die von ihm gleichzeitig gesammelten Herbarmuster gingen verloren, doch ist kaum ein Zweifel möglich, dass es sich um authentische Samen gehandelt hat. Der Geschmack dieser Samen war nicht oder höchstens ganz schwach bitter.

b) 520 g Samen gesammelt von Miss *A. W. Gamwell* auf ihrer Farm in Chilongolwelo bei Abercorn (North Rhodesia), also am gleichen Ort wie Probe a), im August 1950. Frl. *Gamwell* sandte uns die ganzen Follikel (total 500 halbe Früchte, davon wurden 473 Stück zur Entnahme der Samen verwendet und gaben die obigen 520 g), so dass wir garantieren können, dass es sich um die richtige Art gehandelt hat. Ausserdem sandte sie uns ein zugehöriges Herbarmuster mit Blüte, dessen Identität von Herrn *J. Monachino*¹⁾ bestätigt wurde. Der Geschmack dieser Samen war nicht oder höchstens ganz schwach bitter.

Die Proben c) d) und e) wurden anlässlich der Afrika-Expedition 1950²⁾ unseres Instituts selbst gesammelt.

c) 1 kg Samen (aus 236 reifen Follikeln, bezeichnet als P. Sp. Nr. 4), gesammelt von *G. A. O. Heitz*, *H. Hess* und *P. Speiser* im Juli/August 1950 in der Gegend von Pungo Andongo und dem Rio Cuanza, Distr. Cuanza da Norte, Angola (genau nachkontrolliert). Der Geschmack dieser Samen war eindeutig bis stark bitter.

d) 2,570 kg Samen (bezeichnet als H. S. Nr. 2), gesammelt von *H. Hess* und *P. Speiser* im August 1950 bei Entre-Rios, ca. 40 km südlich Vila Mariano Machado (früher Ganda), Distr. Benguela, Angola (genau nachkontrolliert). Der Geschmack dieser Samen war eindeutig bis stark bitter.

e) 0,240 g Samen (bezeichnet als H. S. Nr. 9), gesammelt von *H. Hess* und *P. Speiser* im September 1950 bei Sá da Bandeira, Distr. Sa da Bandeira, Süd-Angola (genau nachkontrolliert). Geschmack beim Zerkauen: eindeutig bis stark bitter.

f) 1,355 kg Samen, gesammelt von Herrn *F. Wallenstein*³⁾ im Okt./Nov. 1950 bei Jau (östl. Humpata), Distr. Sá da Bandeira, Süd-Angola. Von Herrn *Wallenstein* genau kontrolliert. S. *Welwitschii* war ihm wohlbekannt. Geschmack beim Zerkauen: eindeutig bis stark bitter.

Aus den später zu erwähnenden Gründen und um einen Anhaltspunkt über die Einheitlichkeit der 6 Proben zu erhalten, wurden die Samenproben auf bitteren Geschmack geprüft. Dazu wurden von jeder Probe eine grössere Anzahl Samen als Durchschnittsmuster entnommen und jeder einzeln geprüft. Es zeigte sich dabei, dass auch zwischen den einzelnen Samen einer Probe gewisse individuelle Unterschiede zu bemerken waren. Diese waren aber recht gering. Ein sehr grosser Unterschied ergab sich aber zwischen den Proben a) und b) aus Nord-Rhodesien einerseits und denjenigen aus Angola andererseits. Die Proben a) und b) aus Nord-Rhodesien enthielten nur Samen, die auch nach längerem Zerkauen entweder gar nicht oder höchstens ganz schwach bitter schmeckten. Bei den Proben c) d) e) und f) aus Angola zeigten hingegen alle Samen, nicht nur einzelne, einen ausgeprägten, teilweise stark bitteren Geschmack.

1) Wir danken Herrn *J. Monachino* vom Herbarium des Botanical Garden New York auch hier bestens für seine Hilfe.

2) Vgl. die Angaben in *Helv.* **34**, 1277, Fussnote 6 (1951). Für wertvolle Hilfe und lebenswürdige Gastfreundschaft in Angola selbst möchten wir vor allem Herrn *Eng. G. Guerra*, Chefe dos Serviços, Ripartição Central dos Serviços de Agricultura in Luanda, Herrn und Frau Dr. *J. Gossweiler* daselbst, Herrn *Max Schlachter* in Olomupa (ca. 100 km südlich Vila Mariano Machado) sowie Herrn *F. Wallenstein* in Humpata auch hier nochmals unseren herzlichsten Dank aussprechen.

3) Wir danken auch hier Herrn *F. Wallenstein* herzlichst für seine grosszügige Hilfe, die er insbesondere auch den Teilnehmern unserer Expedition an Ort und Stelle zukommen liess.

Chemische Untersuchung¹⁾.

Wir beschreiben hier die Untersuchung der Proben a) b) und c). Die Samen wurden, wie früher beschrieben²⁾, gemahlen, entfettet, dann mit dem wasserlöslichen Teil der darin enthaltenen Fermente hydrolysiert und in üblicher Weise³⁾ weiter extrahiert. Bei Probe a) wurden aus 500 g Samen erhalten: 139 g (27,8 %) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 4,70 g (0,94 %) Ätherextrakt³⁾, 1,92 g (0,38 % Chloroformextrakt und 1,595 g (0,32 %) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Bemerkenswerterweise gab keiner der drei letztgenannten Extrakte bei der *Raymond*-Reaktion auf Papier⁴⁾ eine Blaufärbung; sie enthielten somit keine nachweisbaren Mengen digitaloider Glykoside. Zur Sicherheit wurden sowohl der Äther- als auch der Chloroformextrakt an Al_2O_3 chromatographiert.

Aus dem Ätherextrakt liessen sich zunächst Spuren von Kristallen eluieren, die aber mit H_2SO_4 keine Färbung gaben. Aus den mittleren Fraktionen wurden 95 mg eines krist. Stoffes erhalten, den wir als Substanz Nr. 809 bezeichnen. Substanz 809 gab keine *Legal*-Reaktion. Das Ultraviolett-Absorptions-Spektrum war von der Konzentration abhängig (s. Kurvenbilder). Die Analyse passte auf die Formel $C_{30}H_{48}O_2$. Es handelt sich demnach sicher um kein digitaloides Glykosid, sondern möglicherweise um ein Triterpen-Derivat.

Die Chromatographie des Chloroformextrakts gab nur Spuren von Kristallen und eine einzige Fraktion gab eine schwach positive *Raymond*-Reaktion. Es liessen sich somit in dieser Samenprobe überhaupt keine Glykoside eindeutig nachweisen.

Ganz ähnliche Resultate gab Probe b). Wir erhielten aus 400 g Samen 107 g (26,7 %) Petrolätherextrakt, 1,425 g (0,35 %) Ätherextrakt⁵⁾, 2,425 g (0,6 %) Chloroformextrakt sowie 0,675 g (0,17 %) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Die *Raymond*-Reaktion war beim Äther- und Chloroform-Extrakt völlig negativ⁶⁾, beim Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde eine schwach positive Reaktion erhalten, die aber erst bei Anwendung von 0,2 mg Substanz deutlich (blaugrün) war. Trotzdem zeigte dieser Extrakt am isolierten Froschherz

¹⁾ Durchgeführt von *J. v. Euw*.

²⁾ Vgl. genaue neue Vorschrift bei *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

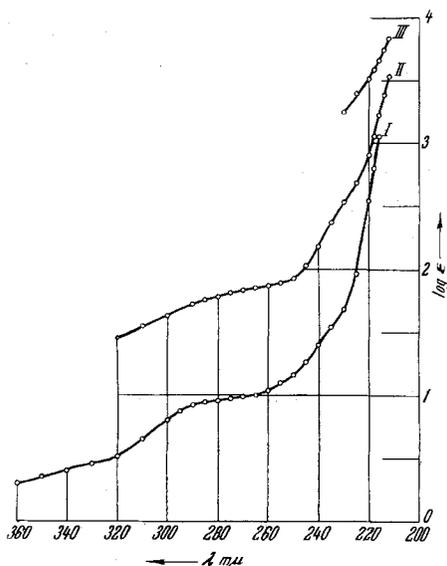
³⁾ Bei diesem Versuch wurde der Ätherextrakt nicht durch Verteilung zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther gereinigt und enthielt daher noch etwas fettes Öl.

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

⁵⁾ Dieser war durch Verteilung zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther gereinigt, also fettfrei, und gibt daher einen besseren Anhaltspunkt über die Ausbeute, die somit sehr gering ist.

⁶⁾ Es wurden 0,05—0,5 mg auf Papier geprüft. Da 0,005 mg eines digitaloiden Glykosids noch einen deutlichen Fleck erzeugten, so enthielt dieser Extrakt sicher weniger als 1% Glykoside.

starke und typische digitalisartige Wirkung, deren Intensität ungefähr derjenigen einer gleichen Gewichtsmenge von Ouabain entsprach¹⁾. Wegen der relativ geringen Menge wurde aber auf weitere Untersuchung dieses Extraktes vorläufig verzichtet.



Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Substanz Nr. 809 in Alkohol²⁾.

Kurve I $c = 1,69 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter

Kurve II $c = 1,69 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter

Kurve III $c = 1,69 \cdot 10^{-5}$ Mol pro Liter

Alles berechnet auf Molekulargewicht 440,7.

Probe c) (aus Angola) verhielt sich anders. 500 g Samen dieser Probe gaben 132 g (26,4%) fettes Öl, 5,0 g (1%) Ätherextrakt, 4,67 g (0,43%) Chloroformextrakt und 3,98 g (0,8%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Die verbliebene wässrige Phase war noch merklich bitter. Sie wurde daher nach Einengen mit Alkohol versetzt und die nicht bittere Fällung verworfen. Die 80-proz. alkoholische Lösung gab nach Eindampfen 19 g Material, das noch merklich bitter schmeckte. 0,2 mg davon gaben bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens aber noch keine, 0,5 mg nur eine schwach gelbe Färbung. Ausschüttelung dieses Materials aus halbgesättigter Na_2SO_4 -Lösung mit Chloroform-Alkohol-Gemisch-(5:4)³⁾ gab 2 g Chloroform-Alkohol-(5:4)-Extrakt, der schwach bitter schmeckte.

¹⁾ Wir danken der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel, auch hier für diese Prüfung.

²⁾ Aufgenommen von Herrn *P. Zoller*, Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel, mit einem *Beckman*-Quarz-Spectrophotometer, Modell DU.

³⁾ Vgl. „Prüfung auf Ouabain“ bei *S. intermedius*⁴⁾.

⁴⁾ Vgl. Anm. 2, S. 156.

Für eine positive, blaugrüne *Raymond*-Reaktion musste beim Tüpfeln 1 mg verwendet werden. Auch dieses Material zeigte am isolierten Froschherz noch typische digitalisartige Wirkung, die Intensität war aber etwa 10mal schwächer als diejenige von Ouabain¹⁾. Dieser Extrakt enthielt somit höchstens geringe Mengen digitaloider Glykoside und wurde nicht weiter untersucht. Die Samen von *S. Welwitschii* liefern somit auch nach Fermentierung höchstens kleine Mengen stark wasserlöslicher Glykoside vom Typus des Ouabains.

Chromatographie der Äther- und Chloroform-Extrakte gab zunächst kleine Mengen von zwei Kristallisaten, die mit H_2SO_4 keine Färbung gaben und nicht untersucht wurden, dann 138 mg Substanz Nr. 809, 457 mg (0,9%) reines Intermediosid, 8 mg Kristallisat Nr. 790²⁾, 468 mg (0,93%) Panstrosid und dann eine Reihe von Fraktionen, die sich aus Aceton-Äther gallertartig abschieden und nicht gereinigt werden konnten.

In dieser Probe wurden somit dieselben Glykoside in etwa 10mal kleinerer Menge gefunden wie in *S. intermedius* Pax.²⁾ Da in Angola und speziell auch bei Pungo Andongo, wo diese Samenproben gesammelt wurden, *S. Welwitschii* teilweise direkt neben oder nur in geringer Entfernung von *S. intermedius* und verwandten Arten³⁾ wächst, so bestand prinzipiell die Gefahr einer Vermischung der Samen. Das Material wurde aber in ganzen Früchten gesammelt (die sich deutlich voneinander unterscheiden lassen) und von *H. Hess* und *P. Speiser* persönlich kontrolliert; die Samen der verschiedenen Arten wurden an verschiedenen Tagen unter ihrer Kontrolle aus den Früchten entnommen, sofort getrocknet und verpackt. Um die genannte Glykosidausbeute zu erhalten, wäre eine Beimischung von mindestens 5% *S. intermedius*-Samen nötig gewesen, was wir (*H. H. & P. S.*) für ausgeschlossen halten. Auch die oben erwähnte Prüfung des bitteren Geschmacks spricht stark gegen ein solches Gemisch. Bei einer Mischung von viel glykosidfreien mit wenig stark glykosidhaltigen *S. intermedius*-Samen hätten die meisten Samen einer Probe nicht bitter und dafür wenige Einzelstücke den äusserst bitteren Geschmack der *S. intermedius*-Samen zeigen müssen. In Wirklichkeit waren alle Samen der Probe c) eindeutig bis stark bitter.

Daher ist es nur möglich zu schliessen, dass die Samen von *S. Welwitschii* aus Nord-Rhodesien praktisch glykosidfrei sind oder nur Spuren von digitaloiden Glykosiden führen, während die Samen derselben Art aus Angola merkliche Mengen von Intermediosid und Panstrosid sowie kleine Mengen anderer Glykoside enthalten.

¹⁾ Wir danken der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel, auch hier für diese Prüfung.

²⁾ Die Glykoside von *S. intermedius*, *J. v. Euv*, *H. Hess*, *P. Speiser* & *T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

³⁾ Vgl. *H. Hess*, *Ber. der Schweiz. Botan. Gesellschaft* (im Druck).

Prinzipiell bestände auch die Möglichkeit einer Bastardierung¹⁾. Obgleich *S. Welwitschii* in Angola oft direkt neben Vertretern der *S. intermedius*-Gruppe wächst und letztere sich nach Beobachtungen von *Hess*¹⁾ untereinander leicht kreuzen, ist eine Bastardierung mit *S. Welwitschii* an äusseren Merkmalen nie beobachtet worden. *S. Welwitschii* wurde immer als gut definierte, relativ konstante Art aufgefunden.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 80° getrocknet, zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 , Einwaage im Schweinchen.

Extraktion der Probe a), ausgeführt 19. Januar 1951.

500 g Samen wurden, wie früher beschrieben²⁾, extrahiert³⁾ und gaben 139 g (27,8%) Petrolätherextrakt, 4,70 g (0,94%) Ätherextrakt, 1,92 g (0,38%) Chloroformextrakt und 1,595 g (0,32%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Keiner dieser Teile gab mit *Raymond*-Reagens auf Papier eine positive Reaktion.

Chromatographie des Ätherextrakts. Die 4,7 g wurden an 130 g alkalifreiem Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographiert.

Die Fraktionen 1—4 (eluiert mit Benzol sowie Benzol-Chloroform von 10 und 15% Chloroformgehalt) gaben 350 mg petrolätherlösliches Öl (verworfen).

Die Fraktionen 5—7 (eluiert mit Benzol-Chloroform (8:2)) gaben aus wenig Methanol 8 mg Kristalle vom Smp. 255—280°. Mit H_2SO_4 keine Färbung, nicht untersucht.

Die Fraktionen 8—11, total 228 mg (eluiert mit Benzol-Chloroform-(7:3) und (55:45)) gaben aus Petroläther 13 mg Kristalle vom Smp. 138—153°. Mit H_2SO_4 keine Färbung, nicht untersucht.

Die Fraktionen 12—16 (total 1,15 g, eluiert mit Benzol-Chloroform (55:45), (40:60) und reinem Chloroform) gaben aus Äther 95 mg rohe Substanz Nr. 809 vom Smp. 152—156°.

Die Fraktionen 17—21 (eluiert mit Chloroform sowie Chloroform mit 1% Methanol) gaben 650 mg braunes amorphes Material.

Die Fraktionen 22—25 (750 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 2—3% Methanolgehalt) gaben Spuren von Kristallen vom Smp. 90—100°, H_2SO_4 gab keine Färbung, nicht untersucht.

Die weiteren Fraktionen 26—37 gaben noch 1,15 amorphes, braunes Material.

Chromatographie des Chloroformextraktes. Die 1,92 g wurden an 50 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Die Fraktionen 1—11 (total 450 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform und reinem Chloroform) gaben aus Petroläther wenig Kristalle vom Smp. 110—280°; H_2SO_4 gab keine Färbung, *Raymond*-Reaktion negativ, nicht untersucht.

Alle weiteren Fraktionen (12—30) waren amorph. Lediglich Fraktion 14 (eluiert mit Chloroform-Methanol (98:2)) gab eine schwach positive *Raymond*-Reaktion, aber auch keine Kristalle. Totalgewicht aller dieser Fraktionen: 720 mg.

¹⁾ Vgl. *H. Hess*, Ber. der Schweiz. Botan. Gesellschaft (im Druck).

²⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1951).

³⁾ Nach Reinigung mit $Pb(OH)_2$ und Eindampfen im Vakuum wurde die wässrige Suspension zuerst mit Äther ausgeschüttelt. Wegen Emulsionsbildung konnte nicht mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Daher wurde direkt mit Chloroform-Alkohol-(3:2) ausgeschüttelt und dieser Extrakt in Wasser aufgenommen und mit Chloroform, dann mit Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt.

Extraktion von Probe b), ausgeführt 20. Februar 1951.

400 g Samen gaben 107 g (26,7%) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 1,425 g (0,35%) Ätherextrakt (durch Verteilung zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther gereinigt¹), 2,425 g (0,6%) Chloroformextrakt und 0,675 g (0,17%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Nur der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gab eine positive *Raymond*-Reaktion; für deutlichen Ausfall waren 0,2 mg nötig. Dieser Extrakt zeigte am isolierten Froschherz auch typische digitalisartige Wirkung. Die Intensität entsprach ungefähr einer gleichen Menge Ouabain²).

Extraktion der Probe c), ausgeführt 8. Dezember 1950.

500 g Samen gaben 132 g (26,4%) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 5,0 g (1,0%) Ätherextrakt, 4,67 g (0,93%) Chloroformextrakt und 3,98 g (0,8%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Die verbliebene wässrige Phase war noch deutlich bitter. Sie wurde im Vakuum auf 120 cm³ eingengt und mit einer 5fachen Menge abs. Alkohol versetzt, wobei eine klebrige Fällung entstand. Die Lösung wurde abdekantiert, die Fällung zweimal mit 80-proz. Alkohol ausgekocht und verworfen (sie gab keine *Raymond*-Reaktion und war nicht bitter). Die klare 80-proz. Alkohol-Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (19 g) schmeckte merklich bitter, gab aber bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens mit 0,2 mg noch keine und mit 0,5 mg nur eine schwach gelbe Färbung.

Zur weiteren Anreicherung wurden die 19 g Material in 30 cm³ Wasser gelöst, mit 40 cm³ gesättigter Na₂SO₄-Lösung versetzt und 6mal mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol-(5:4)-Gemisch³ ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten der Reihe nach einen zweiten Scheidetrichter mit einer Lösung von 3 g Na₂SO₄ und 10 g KHCO₃ in 50 cm³ Wasser, wo sie nochmals durchgeschüttelt wurden. Dann wurde über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in trockenem Methanol gelöst, von unlöslichen anorganischen Salzen abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der braune Rückstand (2 g) war merklich, aber ziemlich schwach bitter. Bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens mußte 1 mg verwendet werden, damit eine schwache blaugüne Färbung sichtbar wurde. Auch dieser Extrakt zeigte am isolierten Froschherz typische digitalisartige Wirkung, die Intensität entsprach aber nur etwa 1/10 derjenigen von Ouabain²). Die wässrige Na₂SO₄-haltige Phase wurde ebenfalls im Vakuum eingedampft und der Rückstand nochmals mit Methanol ausgezogen. Das Filtrat gab beim Eindampfen 16 g dunkelbraunen Rückstand. Bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens waren 1—2 mg nötig, um eine schwach grünlich-gelbe Färbung zu erhalten.

Chromatographie des Ätherextraktes. Die 5 g teilweise kristalliner Ätherextrakt wurden an 150 g alkalifreiem Al₂O₃ nach der Durchlaufmethode chromatographiert.

Die Fraktionen 1—4 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 20—35% Chloroformgehalt) gaben aus Petroläther 3 mg Kristalle; Smp. 275—280°, ätherlöslich, mit H₂SO₄ keine Färbung, nicht untersucht.

Die Fraktionen 5—8 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 40—60% Chloroformgehalt) gaben aus Petroläther 4 mg Kristalle vom Smp. 145—155°; ätherlöslich, mit H₂SO₄ keine Färbung, nicht untersucht. Gewicht der Fraktionen 1—8 total 682 mg.

Die Fraktionen 9—11 (823 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 70—90% Chloroformgehalt) gaben aus Äther-Petroläther 138 mg Substanz Nr. 809.

Die Fraktionen 12—16 (895 mg, eluiert mit reinem Chloroform) gaben aus Methanol-Äther 185 mg rohes Intermediosid.

Die Fraktionen 17 und 18 (396 mg, eluiert mit Chloroform+1% Methanol) gaben aus Methanol-Äther feucht 8 mg Kristallinat Nr. 790 vom Smp. 127—133°.

¹) Letzterer hat noch 3 g fettes Öl entfernt.

²) Wir danken der *CIBA-Aktiengesellschaft*, Basel, für die Ausführung dieser Prüfung.

³) Verhältnis der Volumteile.

Die Fraktionen 19–26 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 1–8% Methanolgehalt) gaben aus Aceton-Äther Gallerten, die in Methanol löslich waren. Es liessen sich bisher keine Kristalle erhalten.

Die weiteren Fraktionen (27–37) gaben insgesamt noch 895 mg amorphes Material.

Chromatographie des Chloroformextraktes. Die 4,67 g Chloroformextrakt wurden an 120 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Fraktionen 1–3 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 30–60% Chloroformgehalt) gaben 70 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 4, 5 und die durch Auslesen unter der Lupe getrennte Mischfraktion 6 (zusammen 720 mg, eluiert mit reinem Chloroform) gaben aus Methanol-Äther insgesamt 265 mg Intermediosid, die Mutterlauge (455 mg) war noch kristallin.

Die Fraktionen 7–12 (total 1,215 g, eluiert mit reinem Chloroform sowie mit Chloroform mit 1–2% Methanol) und der entsprechende ausgesuchte Anteil aus Fraktion 6 gaben aus Methanol-Äther zusammen 435 mg reines Panstrosid und 33 mg weniger reine Kristalle.

Die weiteren Fraktionen (13–16 = 390 mg und 17–21 = 215 mg) gaben keine Kristalle. Die Fraktionen 22–27 (750 mg grünes Eluat, erhalten mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat sowie demselben Gemisch mit 0,1–1,5% Eisessig) gaben aus Methanol-Aceton 140 mg gallertige Kristalle, unlöslich in H_2O und Methanol, löslich in Eisessig; H_2SO_4 gab keine Färbung, *Raymond*-Reaktion: negativ.

Substanz Nr. 809. Aus Äther-Petroläther, dann aus Methanol-Wasser (1:10) farblose Blättchen, aus Aceton-Petroläther Körner, Smp. 156–157°; $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +57,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,266$ in Aceton).

12,668 mg Subst. zu 1,0006 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{18} = +0,73^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Gewichtsverlust 0,04%, aschefrei.

4,518 mg Subst. gaben 13,540 mg CO_2 und 11,27 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (440,68) Ber. C 81,76 H 11,00% Gef. C 81,79 H 11,27%

Die Substanz war methoxyfrei (*A.P.*) sowie frei von N, Halogen und S. In wenig Chloroform gelöst gab sie mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Das UV-Spektrum siehe Theoret. Teil. Bei mehrtägigem Liegen an der Luft sank der Smp. auf 130–140°.

Intermediosid aus *Strophanthus Welwitschii* aus Angola. Aus Aceton-Äther farblose, feine Nadeln, Smp. 198–200°; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +17,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2227$ in Aceton).

12,235 mg Subst. zu 1,0006 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{17} = +0,21^\circ \pm 0,02^\circ$

3,922 mg Subst. gaben 9,200 mg CO_2 und 2,786 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 64,02 H 7,95%

Authentisches Material sowie die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farb-reaktion mit 84-proz. H_2SO_4 war gleich.

Panstrosid aus *Strophanthus Welwitschii* aus Angola. Aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp. 230–233°; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +25,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2546$ in Aceton).

12,554 mg Subst. zu 1,0006 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{17} = +0,32^\circ \pm 0,02^\circ$

3,868 mg Subst. gaben 8,810 mg CO_2 und 2,598 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$ (580,65) Ber. C 62,06 H 7,64% Gef. C 62,16 H 7,52%

Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*), teils bei Herrn *A. Peisker*, Brugg, ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Samen von *Strophanthus Welwitschii* aus Nord-Rhodesien gaben nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der in den Samen enthaltenen Fermente keine nachweisbaren Mengen von Glykosiden.

Die Samen derselben Art aus Angola lieferten nach analoger Behandlung 0,09% reines Intermediosid und 0,09% reines Panstrosid, ausserdem eine Spur Kristallinat Nr. 790 und wenig andere Nebenprodukte.

Die Samen beider Provenienzen gaben ausserdem eine kleine Menge eines unbekanntes Stoffes, den wir Substanz Nr. 809 nennen, der aber kein digitaloides Glykosid darstellt.

Pharmazeutische Anstalt und Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel.

22. Sur l' α -rhodanthiophène¹⁾ et sa condensation avec le chloral par Emile Cherbuliez et Claude Giddey.

(3 XI 51)

Parmi les substances agissant comme insecticides de contact on trouve divers corps rhodanés, ainsi que des produits du type du DDT obtenus par condensation de dérivés thiophéniques avec le chloral²⁾, mais l'association du radical rhodane avec une structure genre DDT à restes thiophéniques ne semble pas avoir été envisagée dans cet ordre d'idées. Voilà pourquoi nous avons synthétisé l' α -rhodanthiophène et étudié sa condensation avec le chloral.

Synthèse de l' α -rhodanthiophène.

La thiocyanation directe du thiophène par le rhodane ne nous a donné aucun résultat positif.

Ces essais ont été entrepris en solution dans le méthanol ou dans l'éther, avec ou sans chlorure d'aluminium³⁾, agent permettant d'obtenir des nitriles au moyen du cyanogène ou de son chlorure. L'emploi concourant de chloromercurithiophène, utilisé parfois comme catalyseur dans une réaction du type *Friedel-Crafts*⁴⁾ ne nous a pas donné non plus de résultat positif.

¹⁾ Note préliminaire «Sur l' α -rhodanthiophène», Arch. Sci. **3**, 253 (1950).

²⁾ P. ex. *R. L. Metcalf & F. A. Gunther*, Am. Soc. **69**, 2579 (1947); *P. Truitt, M. Matison & E. Richardson*, Am. Soc. **70**, 79 (1948); *J. F. Feeman, J. R. Dove & E. D. Amstutz*, Am. Soc. **70**, 3136 (1948).

³⁾ Agent permettant d'obtenir des nitriles au moyen du cyanogène ou de son chlorure ou bromure; cf. *A. Desgrez*, Bl. (3) **13**, 735 (1895); *C. Friedel & I. M. Crafts*, Ann. Chim. Phys. [6] **1**, 528 (1884); *R. Scholl & W. Nörr*, B. **33**, 1052 (1900); *P. Karrer*, Helv. **2**, 482 (1919).

⁴⁾ *W. Steinkopf & M. Bauermeister*, A. **403**, 57 (1914).