

87. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Boivinii* Baill.Glykoside und Aglykone, 94. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(7. II. 52.)

Als weiterer Beitrag zu einer systematischen chemischen Untersuchung der Gattung *Strophanthus* berichten wir hier über die Glykoside der Samen von *Strophanthus Boivinii* Baill.²⁾ Diese Art wächst wild nur in Madagascar.

Nach Privatmitteilung von Herrn J. Monachino vom Herbarium des Botanical Garden New York kommen auf Madagascar die folgenden Formen von *Strophanthus* vor, die aber alle nur als Varianten von *S. Boivinii* anzusehen sind und nach seiner Ansicht wie folgt bezeichnet werden können:

S. Boivinii Baill.³⁾

Synon. *S. aurantiacus* Hort. ex Duncan⁴⁾

Synon. *S. arboreus* Boiv. ex Franch.⁵⁾

Synon. *Roupellina Boivinii* Pichon⁶⁾

Synon. *Roupellina Boivinii* var. *typica* Pichon⁶⁾

S. Boivinii var. *angustifolius* H. Perr. ex Pichon⁷⁾

Wahrscheinlich synon. *S. Grevei* Baill.³⁾⁸⁾

synon. *Roupellina Boivinii* var. *angustifolia* Pichon⁶⁾

S. Boivinii var. *grandiflorus* Pichon⁷⁾.

Synon. *Roupellina Boivinii* var. *grandiflora* Pichon⁶⁾.

Ausser diesen wächst soweit bekannt keine andere *Strophanthus*-Art auf der Insel. Über die Standorte finden sich Angaben bei Gilg⁹⁾, Pichon⁶⁾ und Perrier de la Bathie¹⁰⁾.

Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Es standen uns 500 g relativ gut ausgereifte Samen zur Verfügung, die uns von Herrn Prof. J. Millot, Directeur de l'Institut de Recherches Scientifiques de Madagascar, Tsimbazaza-Tananarive, sowie Herrn Dr. R. Paulian, Directeur-adjoint an demselben

¹⁾ 93. Mitt.: O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **35**, 442 (1952).

²⁾ Nach M. Pichon, Classification des Apocynacées: XXV, Echitoïdées; in Mém., n. sér. B, I 50 et 62 (1950), ist die Pflanze als neuer monotyper Genus zu betrachten und als *Roupellina Boivini* Pichon zu bezeichnen. Vgl. auch ⁶⁾ und ⁷⁾. In derselben Arbeit wird *Strophanthus speciosus* in die Gattung *Christya* eingereiht.

³⁾ Bull. Mens. Soc. Linn. Paris I (95), 757 (1888).

⁴⁾ Catal. Pl. Roy. Bot. Gard. Maurit. 88 (1863).

⁵⁾ M. A. Franchet, Nouv. Arch. Mus. Paris [3] 5, 221 (insbes. p. 250) (1893).

⁶⁾ M. Pichon, Mem. Inst. Sci. Madag., Ser. B 2 (1), 62 (bes. S. 64) (1949).

⁷⁾ M. Pichon, Not. Syst. 13, 211 (1948).

⁸⁾ Nach brieflicher Mitteilung von Herrn M. Pichon, Paris, ist *S. Grevei* Baill. nicht mit der var. *angustifolia*, sondern mit der var. *typica* synonym.

⁹⁾ E. Gilg in: A. Engler, Monographien afrikanischer Pflanzen-Familien und -Gattungen, Leipzig 1903.

¹⁰⁾ H. Perrier de la Bathie, Rev. Int. Bot. Appliq. et Agr. Trop. **30**, Nr. 327—328, 15 (1950).

Institut, übersandt wurden¹⁾. Die Samen wurden im Dezember 1950 in der Umgebung von Tananarive gesammelt. Ausserdem sandten uns die genannten Herren ein Herbarium, das von Herrn *J. Monachino* geprüft wurde²⁾. Er schrieb dazu wie folgt: "I would refer to the *Millot* specimen as *Strophanthus Boivini Baill.*, form with young leaves and pedicels tomentose. It differs from the type of *S. Boivini* var. *grandiflorus Pichon* in its shorter sepals, smaller corolla and much shorter anthers.

Different individuals of *S. Boivini* vary exceedingly. *Perrier de la Bathie* (Rev. Int. Bot. Appliq. et Agr. Trop. **30**, Nr. 327—328, 15 (1950)) writes regarding the species: 'très variable, très hétéromorphe, variant suivant l'âge, les conditions de la station, le temps et la saison'."

Inzwischen hat uns Herr *M. Pichon* bestätigt, dass es sich bei den Pflanzen aus dem Botanischen Garten von Tananarive um die am weitesten verbreitete Variante *RouPELLINA Boivini* var. *typica Pichon* handelt³⁾.

Chemische Untersuchung.

Wie in früheren Fällen haben wir nicht darnach getrachtet, die intakten, teilweise stark zuckerhaltigen Glykoside der Samen zu fassen, sondern zunächst den wasserlöslichen Teil der in den Samen enthaltenen Fermente zur Wirkung gelangen lassen, um anschliessend die Monoglykoside zu trennen. Die wie früher durchgeführte Aufarbeitung⁴⁾ von 400 g Samen ergab:

70 g	=	17,5 %	Petrolätherextrakt (fettes Öl),
8,5 g	=	2,13%	roher Ätherextrakt (noch etwas fetthaltig),
12,5 g	=	3,12%	Chloroformextrakt,
4,3 g	=	1,07%	Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Eine weitere Extraktion der restlichen 100 g Samen gab praktisch dasselbe Resultat.

Die verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter und wurde verworfen. Auch die 4,3 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden vorläufig noch nicht untersucht⁵⁾.

Der Ätherextrakt wurde zunächst durch Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol vom Fett befreit und das fettfreie Material (4,01 g) an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich 5 Kristallisate (A, B, C, D und E) fassen liessen, die wahrscheinlich reine Stoffe darstellen dürften. Ausserdem wurden aus den Chromatographiefraktionen 17—19 sowie 28—29 des Ätherextraktes (Tab. I, exp. Teil) noch kleine Mengen von Kristallen zweifelhafter Reinheit erhalten. Durch Papierchromatographie (vgl. Fig. II und Text weiter unten) liess sich aber feststellen, dass in den genannten 5 Kristallisaten wahrscheinlich alle wesentlichen mit der *Raymond*-Reaktion nachweisbaren Kompo-

¹⁾ Wir möchten auch hier den genannten Herren unsern verbindlichsten Dank für die Überlassung des wertvollen Materials aussprechen.

²⁾ Wir danken auch hier Herrn *J. Monachino*, New York, für seine erneute Hilfe.

³⁾ Wir möchten Herrn *M. Pichon*, Paris, auch hier für seine freundliche Hilfe bestens danken.

⁴⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1821 (1951).

⁵⁾ Eine Probe (959 mg) wurde acetyliert, das Acetat (1327 mg) kristallisierte bisher nicht, auch nicht nach Impfen mit *Digitalinum-verum-hexacetat*.

nenten des Ätherextrakts erfasst sein dürften. (Möglicherweise ist eine nicht erfasst). Als strenger Beweis ist dies allerdings nicht anzusehen, da gelegentlich auch zwei verschiedene Stoffe gleiche Laufstrecken zeigen (was hier beispielsweise für D und G zutrifft).

Die (teilweise wiederholte) Chromatographie des Chloroformextraktes lieferte 3 Kristallisate (D, F und G), von denen sich D mit dem Material aus Ätherextrakt als identisch erwies. Durch Papierchromatographie (siehe unten) liess sich aber zeigen, dass in diesem Extrakt noch zwei weitere, mit der *Raymond*-Reaktion nachweisbare Stoffe enthalten sind, die bisher nicht kristallisierten.

Die vorläufige Untersuchung der 7 Kristallisate erlaubte bisher, 3 davon mit bekannten Stoffen zu identifizieren. Kristallisat C war identisch mit 16-Anhydro-strospesid (= 16-Anhydro-desgluco-digitalinum-verum (I)^a)^b) (Analyse, Mischprobe, Spektrum und H₂SO₄-Färbung). Kristallisat F erwies sich als identisch mit Subst. 763 aus *Strophanthus speciosus*^c), die inzwischen als Desgluco-digitalinum-verum (II) erkannt^e) und als Strospesid bezeichnet^b) wurde. Kristallisat G war identisch mit Subst. 764 aus *S. speciosus*^c) (Mischprobe, H₂SO₄-Färbung und Papierchromatogramm). Kristallisate A, B, D und E stellten neue Glykoside dar. Sie sollen in Zukunft wie folgt bezeichnet werden:

Millosid (A), Pauliosid (D), Strobosid (D) und Boistrosid (E).

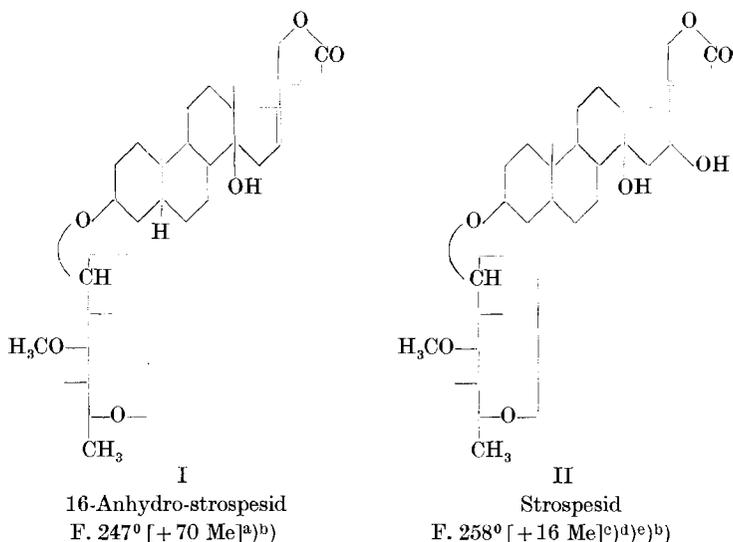
Die wichtigsten Eigenschaften sowie die vermutlichen Formeln der 7 Kristallisate und ihrer Acetate sind in folgender Tab. zusammengestellt.

Substanz	Ausbeute ¹⁾	Keller-Kiliani-Reaktion ²⁾	Smp. ³⁾	$[\alpha]_D$ in Methanol	Vermutl. Summenformel	Methoxygehalt
A = Millosid	0,022	+	142°	- 1,4°	C ₃₀ H ₄₄ O ₈	1
A-acetat			amorph			
B = Pauliosid	0,045	+	203°	- 10,1°	C ₃₀ H ₄₄ O ₈	1
B-acetat			amorph			
C = 16-Anhydro-strospesid (I)	0,005	-	246°	+ 70,6°	C ₃₀ H ₄₄ O ₈	1
D = Strobosid	0,15	+	204°	- 13,5°	C ₂₉ H ₄₂ O ₈	0
D-acetat			286°	+ 6,6°	C ₃₃ H ₄₆ O ₁₀	
E = Boistrosid	0,025	+	213°	+ 5,1°	C ₂₉ H ₄₂ O ₈	0
E-acetat			217°	+ 13,4°	C ₃₃ H ₄₆ O ₁₀	
F = Strospesid (II)	0,25	-	257°	+ 15,9°	C ₃₀ H ₄₆ O ₉	1
G = Nr. 764	0,0075	-	210°	+ 10,5°	C ₃₀ H ₄₄ O ₉	1

¹⁾ In % des Samengewichts.

²⁾ Ausführung nach *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

³⁾ Auf *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert.



Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in Methanol an.

^{a)} *A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1993 (1950), dort als 16-Anhydro-desgluco-digitalinum-verum bezeichnet.

^{b)} *W. Rittel, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 434 (1952) (neue Bezeichnung).

^{c)} *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 666 (1950), dort als Subst. Nr. 763 bezeichnet.

^{d)} *A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 76, 1993 (1950), dort noch fälschlicherweise^{b)} als Desgluco-digitalinum-verum-mono- (oder di-)acetat bezeichnet.

^{e)} *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 442 (1952).

Fig. I zeigt die Ultraviolett-Absorptionsspektren. Das Spektrum von C entspricht dem bekannten Typus von (I). Es ist nicht ausgeschlossen, dass die schwachen Inflexionen der Kurven von A und B bei ca. 270–280 $m\mu$ von einer Spur von einer Verunreinigung, die zu dem Typ (I) gehört, hervorgerufen wurden. Dagegen könnten die schwachen Maxima bei A, B und E sowie das stärkere von D, die durchschnittlich bei 308 $m\mu$ liegen, von Carbonylgruppen (insbesondere einer Aldehydgruppe) herrühren. Strophanthidin absorbiert ähnlich¹⁾.

Fig. II, S. 678 und Fig. III, S. 679 zeigen Resultate der Chromatographie vom Äther- sowie vom Chloroformextrakt auf mit Formamid getränktem Filterpapier²⁾.

¹⁾ Nach *W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle & R. C. Elderfield*, *J. Org. Chem.* **6**, 273 (1941); *J. Fried, R. G. Linville & R. C. Elderfield*, *J. Org. Chem.* **7**, 365 (1942); vgl. auch *L. & M. Fieser*, *Nat. Products related to Phenanthrene*, p. 516 (3. edit., New York 1949), zeigt Strophanthidin $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 308 \text{ } m\mu$, $\log \epsilon = \text{ca. } 1,8$.

²⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951). (Hier wurden aber nicht einzelne Samen, sondern nur Proben des Äther- und Chloroformextraktes chromatographiert.)

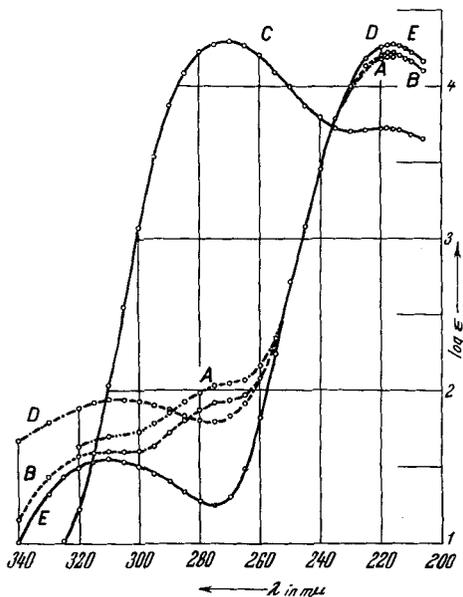


Fig. I.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

- Kurve A = Kristallinat A (Millosid), Maximum bei ca. 217 m μ , log ϵ = 4,19, ber. auf C₃₀H₄₄O₈ (532,65).
 Kurve B = Kristallinat B (Pauliosid), Maximum bei ca. 217 m μ , log ϵ = 4,21, ber. auf C₃₀H₄₄O₈ (532,65).
 Kurve C = Kristallinat C (16-Anhydro-strospesid), Maxima bei ca. 270 m μ , log ϵ = 4,27, und bei ca. 222 m μ , log ϵ = 3,69, ber. auf C₃₀H₄₄O₈ (532,60).
 Kurve D = Kristallinat D (Strobosid), Maxima bei ca. 217 m μ , log ϵ = 4,23 sowie bei ca. 308 m μ , log ϵ = 1,94, ber. auf C₂₉H₄₂O₈ (518,63).
 Kurve E = Kristallinat E (Boistrosid), Maxima bei ca. 217 m μ , log ϵ = 4,23 sowie bei ca. 309 m μ , log ϵ = 1,54, ber. auf C₂₉H₄₂O₈ (518,63).

Bei kurzen Laufstrecken (Fig. IIa, entwickelt mit Benzol-Chloroform (9:1)) gab der Ätherextrakt nur 3 Flecke, von denen der mittlere dem Kristallinat B (Nr. 3) und der unterste dem Kristallinat A (Nr. 2) zugeordnet werden kann. Der oberste, kaum gewanderte Fleck entspricht einem Gemisch. Um ihn aufzulösen, wurde ein weiteres Chromatogramm (Fig. IIb, entwickelt mit Chloroform) hergestellt. Dabei wurden A und B ausgewaschen und gelangten ins Filtrat. Es wurden 3 starke und ein schwacher (oberster) Fleck erhalten. Der schwache oberste Fleck ist nicht identifiziert, der zweite entspricht der Laufstrecke von D, der dritte dürfte von E herrühren, ist aber merklich weiter gewandert als dieses, während der unterste gut mit C übereinstimmt. Diese Resultate zeigen, dass die Hauptkomponenten

¹⁾ Aufgenommen von Herrn P. Zoller, Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel, aufgenommen mit einem Beckman-Quarz-Spectrophotometer Modell DU.

des Ätherextraktes in Kristallen isoliert wurden. Unsicher ist nur, ob der zweitunterste Fleck von Fig. IIb wirklich von E herrührt oder von einem nichtisolierten Stoff.

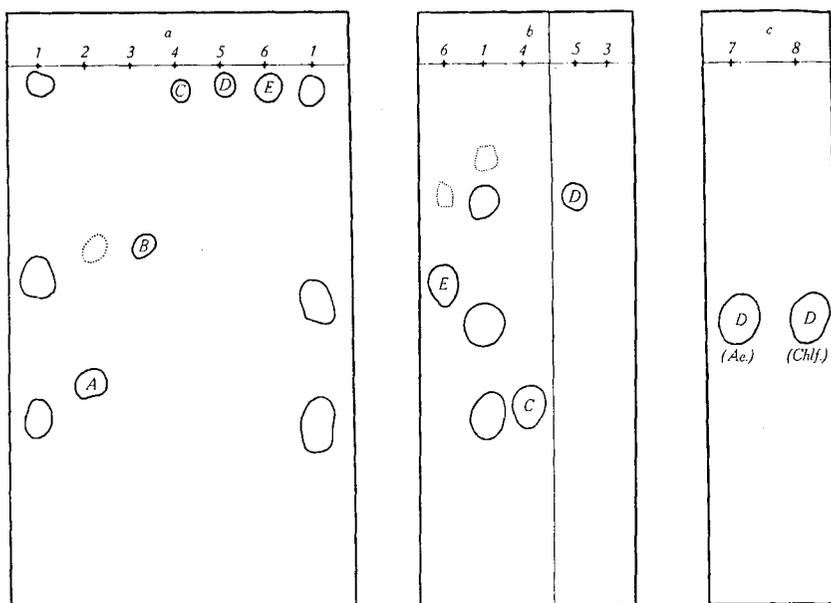


Fig. II.

- a) 1. = 0,2 mg durch Verteilung zwischen Petroläther und 90-proz. Methanol gereinigter Ätherextrakt.
 2. = 0,03 mg Kristallinat A (Millosid).
 3. = 0,03 mg Kristallinat B (Pauliosid).
 4. = 0,03 mg Kristallinat C (16-Anhydro-strospesid).
 5. = 0,03 mg Kristallinat D (Strobosid).
 6. = 0,03 mg Kristallinat E (Boistrosid).
 Stationäre Phase: Formamid; Lösungsmittel: Benzol-Chloroform (9:1); Dauer: 24 Std.
- b) Gleiche Bezeichnungen wie Fig. II a.
 Stationäre Phase: Formamid; Lösungsmittel: Chloroform; Dauer: 24 Std.
 Der mittlere Trennstrich soll anzeigen, dass die Substanzen auf 2 verschiedenen Blättern gelaufen sind. Auf dem 2. Blatt ist als Kontrolle 0,2 mg Ätherextrakt aufgetragen worden. Da dieser die gleichen Wege aufwies wie derjenige auf dem ersten Blatt, ist er der Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden.
- c) 7. = 0,03 mg Kristallinat D (Strobosid) aus Ätherextrakt.
 8. = 0,03 mg Kristallinat D (Strobosid) aus Chloroformextrakt.
 Stationäre Phase: Formamid; Lösungsmittel: Chloroform; Dauer: 24 Std.

Der Chloroform-Extrakt gab analog behandelt (Fig. IIIa, Nr. 9) 4 Flecke, von denen der oberste wahrscheinlich einem Gemisch entsprach. Der zweite entspricht F (Nr. 10), der dritte einem Gemisch von D (Nr. 11) und G (Nr. 14), die unter den verwendeten Bedingungen fast gleich rasch wandern, während der unterste Fleck nicht identifiziert

wurde. Er entspricht aber in seiner Wanderungsgeschwindigkeit einem in den amorphen Anteilen von Fraktion 3 (Tabelle II, exp. Teil) enthaltenen, nicht in krist. Form isolierten Glykosid. Die amorphen Frak-

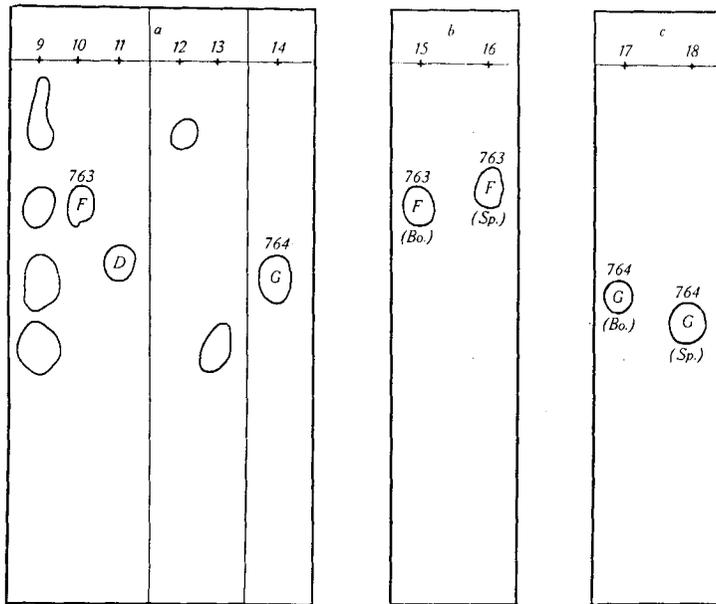


Fig. III.

- a) 9. = 0,2 mg Chloroformextrakt.
 10. = 0,03 mg Kristalliat F (Strospezid).
 11. = 0,03 mg Kristalliat D (Strobosid).
 12. = 0,03 mg amorphe Fraktionen 18—19 der in Tab. II (exp. Teil) angeführten Chromatographie.
 13. = 0,03 mg Mutterlauge von Kristalliat F aus Fraktion 3 der in Tab. II (exp. Teil) angeführten Chromatographie.
 14. = 0,03 mg Kristalliat G (Substanz Nr. 764).
 Stationäre Phase: Formamid; Lösungsmittel: Chloroform; Dauer: 24 Std.
 Erklärung des Trennstriches: vgl. Text zu Fig. II.
- b) 15. = 0,03 mg Strospezid aus *S. boivinii*.
 16. = 0,03 mg Strospezid (= Substanz Nr. 763) aus *S. speciosus*.
- c) 17. = 0,03 mg Subst. Nr. 764 aus *S. boivinii*.
 18. = 0,03 mg Subst. Nr. 764 aus *S. speciosus*.
- Für b und c: Stationäre Phase: Formamid; Lösungsmittel: Chloroform; Dauer: 24 Std.

tionen 18—19 derselben Chromatographie (Tab. II, exp. Teil) zeigten einen starken Fleck (Fig. III, Nr. 12) mit kurzer Laufstrecke, die den unteren Anteilen des obersten Fleckes von Fig. IIIa, Nr. 9, entsprach. Auch hier dürfte es sich um ein Glykosid handeln, das noch nicht isoliert wurde. Möglicherweise ist dieses auch noch in grösserer Menge im Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt enthalten, der noch nicht untersucht wurde.

Von den neuen Glykosiden sind von Herrn Dr. *Chen* bisher Millo-
sid, Pauliosid und Strobosid an der Katze biologisch geprüft worden.
Sie gaben die folgenden Resultate¹⁾:

Substanz	Smp.	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg
Millosid (C ₃₀ H ₄₄ O ₈) . . .	142—146°	5	1,330 ± 0,0256
Pauliosid (C ₃₀ H ₄₄ O ₈) . . .	203—205°	8	0,7136 ± 0,1002
Strobosid (C ₂₉ H ₄₂ O ₈) . . .	202—204°	10	0,2554 ± 0,0259

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehler-
grenze bis 200° etwa ± 2°, darüber etwa ± 3°. Substanzproben zur Drehung und für die
UV.-Spektren wurden 1 Std. bei 0,02 Torr und 65° getrocknet, zur Analyse wo nichts an-
deres bemerkt 5 Std. bei 0,02 Torr und 100° über P₂O₅ mit Einwaage im Schweinchen.
Übliche Aufarbeitung bedeutet:

Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther (1:3)²⁾, Waschen mit
2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen. Aus-
führung der *Legal*-Probe³⁾ und der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁴⁾ geschah nach früheren An-
gaben. Zur Chromatographie wurde Al₂O₃ benützt, das ohne Anwendung von Säure von
Alkali befreit⁵⁾ und bei 180° reaktiviert wurde. Die Chromatographien wurden nach der
Durchlaufmethode⁶⁾ ausgeführt.

Extraktion der Samen (ausgeführt im Februar 1951).

400 g Samen wurden wie früher beschrieben⁷⁾ extrahiert und gaben 70 g (17,5%)
Petrolätherextrakt (fettes Öl) (verworfen), 8,5 g (2,12%) rohen Ätherextrakt, 12,5 g
(3,12%) Chloroformextrakt und 4,3 g (1,07%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Die
verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter und wurde verworfen. Der Chloro-
form-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde nicht untersucht.

Trennung des Ätherextrakts.

Die 8,5 g roher Ätherextrakt wurden in 70 cm³ 90-proz. Methanol gelöst und dreimal
mit je 100 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden im Gegen-
strom dreimal mit je 50 cm³ 90-proz. Methanol ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet
und eingedampft. Rückstand 4,33 g fettes Öl (verworfen).

Die vereinigten 90-proz. Methanollösungen wurden im Vakuum auf 10 cm³ ein-
geengt, mit 30 cm³ Wasser versetzt und nochmals im Vakuum etwas eingengt; dann
wurde viermal mit je 10 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die über Na₂SO₄ getrockneten
Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen 4,01 g gereinigten Ätherextrakt als
stark bitter schmeckenden gelblichen Schaum. 10 mg davon wurden für Papierchromato-

¹⁾ Wir danken auch hier Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, bestens für die Über-
mittlung seiner Resultate.

²⁾ Verhältnis der Volumina, dies gilt für alle Verhältnisangaben.

³⁾ *W. A. Jacobs & A. Hoffmann*, *J. Biol. Chem.* **67**, 333 (1921), in der von *C. W. Shoppee*, *Helv.* **27**, 434 (1944), beschriebenen Ausführungsform.

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

⁵⁾ *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944).

⁶⁾ *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, *Trans. Faraday Soc.* **7**, 305 (1949).

⁷⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

graphie-Versuche (siehe theoret. Teil) reserviert. Die Hauptmenge (4,00 g) wurde an 120 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Nachwaschen dienten je 400 cm^3 der in Tab. I genannten Lösungsmittel.

Tabelle I.

(Chromatographie des gereinigten Ätherextrakts.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge roh in mg	Habitus, Menge, Smp. von Kristallen
1—3	Benzol-Chloroform (70:30)	200	Öl, ätherlöslich
4	Benzol-Chloroform (50:50)	10	Öl, ätherlöslich
5—8	Benzol-Chloroform (50:50)	394	90 mg Krist. A ¹⁾ 130—135°
9—10	Benzol-Chloroform (20:80)	807	290 mg Krist. B ¹⁾ 203—206°
11—14	Benzol-Chloroform (20:80)	251	amorph + Spur Krist. ¹⁾ 160—225°
15	Chloroform	111	amorph + Spur Krist. ¹⁾ 210—225°
16	Chloroform	171	15 mg Krist. C ¹⁾ 246—248°
17—19	Chloroform	222	amorph + Spuren Krist. 215—228°
20	Chloroform-Methanol (99:1)	107	amorph
21—24	Chloroform-Methanol (99:1)	765	330 mg Krist. D ²⁾
25—27	Chloroform-Methanol (98:2)	392	203—205°
28	Chloroform-Methanol (94:6)	236	100 mg Krist. E ²⁾ F. 212—219°
29	Chloroform-Methanol (94:6)	88	25 mg Kristalle F. 233—240°
30	Chloroform-Methanol- Äthylacetat (1:1:1)	114	amorph

Die Fraktionen 5—8, 9—10, 16, 21—27 sowie 28 gaben die in der Tab. genannten reinen Stoffe in den angegebenen Mengen. Die Fraktionen 11—15 und 17—19 lieferten nur Spuren von Kristallen, die nicht untersucht wurden. Fraktion 20 blieb amorph. Fraktion 29 gab aus Methanol-Äther ca. 35 mg rohe Kristalle vom Smp. 210—225°. Sie wurde mit 37 mg Kristallresten aus Fraktion 28, die ähnliche Eigenschaften zeigten³⁾, vereinigt und zusammen aus Methanol-Äther kristallisiert, wobei 40 mg farblose, an beiden Enden zugespitzte säulenförmige Kristalle resultierten, Smp. 233—240°. Die Keller-Kiliani-Reaktion war positiv. Die Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 war fast gleich wie bei Kristallinat E. Dieses Kristallinat wurde noch nicht weiter untersucht.

Die analoge Chromatographie des gereinigten Ätherextraktes (1,12 g) aus 100 g Samen gab 35 mg A, 43 mg B und 100 mg D. Die Kristallinate C und E konnten dabei nicht gefasst werden.

¹⁾ Aus Aceton-Äther kristallisiert.

²⁾ Aus Methanol-Äther kristallisiert.

³⁾ Fraktion 28 gab aus Methanol-Äther zuerst 137 mg Rohkristalle vom Smp. 195—210°. Diese wurden nochmals aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther umkristallisiert und gaben die genannten 100 mg reines Kristallinat E, Smp. 213—219°. Die Mutterlauge der zweiten und dritten Kristallisation (zusammen 37 mg) wurden mit den Kristallen aus Fraktion 29 vereinigt.

Trennung des Chloroformextrakts.

Die 12,5 g Chloroformextrakt aus 400 g Samen wurden an 350 g Al_2O_3 chromatographiert. Zur Elution jeder Fraktion dienten je 1000 cm^3 der in Tab. II genannten Lösungsmittel.

Tabelle II.
(Erste Chromatographie des Chloroformextrakts.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge roh in mg	Habitus, Smp. und Menge der Kristalle ¹⁾
1—2	Benzol-Chloroform (50:50)	280	Öl, ätherlöslich
3	Chloroform	1262	185 mg Krist. F ¹⁾ 251—254 ⁰
4—6	Chloroform	1527	915 mg Krist. F ¹⁾
7—8	Chloroform	737	amorph
9—13	Chloroform-Methanol (99:1)	2548	500 mg Krist. ¹⁾
14	Chloroform-Methanol (98:2)	216	Gemisch 175—200 ⁰
15—17	Chloroform-Methanol (98:2)	468	amorph
18—19	Chloroform-Methanol (96:4)	649	amorph
20—21	Chloroform-Methanol (92:8)	542	amorph
22	Chloroform-Methanol (85:15)	270	amorph
23—24	Chloroform-Methanol (70:30)	171	amorph
25	Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)	882	amorph

Die analoge Chromatographie von 2,52 g Chloroformextrakt aus 100 g Samen gab 340 mg Kristallisat F und 240 mg Kristallgemisch, Smp. 175—200⁰. Aus den Papierchromatogrammen (Fig. IIIa, Nr. 12 und 13, siehe Text weiter unten) ist ersichtlich, dass die Mutterlauge von Kristallisat F, Fraktion 3 von Tab. II und die Fraktionen 18—19 (Tab. II) noch je ein weiteres Glykosid enthalten, das mit keinem der Kristallisate A—G identisch ist.

Tabelle III.
(Chromatographie des Kristallgemisches vom Smp. 175—200⁰.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge roh in mg	Habitus, Smp. und Menge der Kristalle ¹⁾
1—3	Benzol-Chloroform (50:50)	—	
4—12	Chloroform	399	335 mg Krist. D
13—17	Chloroform-Methanol (99,5:0,5)	108	201—205 ⁰
18—20	Chloroform-Methanol (99:1)	37	amorph
21—25	Chloroform-Methanol (98:2)	54	36 mg Krist.-Gemisch 198—203 ⁰
26—28	Chloroform-Methanol (96:4)	17	amorph
29—31	Chloroform-Methanol (86:14)	16	amorph
32—33	Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)	13	amorph

¹⁾ Aus Methanol-Äther kristallisiert.

Die 500 mg Kristallgemisch vom Smp. 175–200° aus den Fraktionen 9–14 (Tab. II) wurden mit dem analogen Material aus 100 g Samen (240 mg) vereinigt und zusammen (740 mg) an 25 g Al₂O₃ nochmals chromatographiert. Zur Elution jeder Fraktion dienten je 100 cm³ der in Tab. III genannten Lösungsmittel.

Das aus den Fraktionen 13–17 erhaltene Kristallisat D war nach Smp., Mischprobe und Drehung identisch mit dem Präparat aus dem Ätherextrakt. Beide zeigten auch genau gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten auf Formamid-Filterpapier (vgl. Fig. IIc). Die aus den Fraktionen 21–25 (Tab. III) erhaltenen 36 mg Kristalle erwiesen sich als Gemisch. Sie wurden mit 62 mg ähnlichen Kristallen aus der Verarbeitung von 100 g Samen vereinigt und zusammen (98 mg) nochmals an 3 g Al₂O₃ chromatographiert. Zur Elution jeder Fraktion dienten je 10 cm³ der in Tab. IV genannten Lösungsmittel.

Tabelle IV.

(Chromatographie des Kristallgemisches vom Smp. 198–203°.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge roh in mg	Habitus, resp. Smp. und Menge der Kristalle ¹⁾
1–6	Chloroform	34	22 mg Krist. G 210–213°
7–9	Chloroform	6	amorph
10–15	Chloroform-Methanol (99:1)	40	17,5 mg Krist. G 202–205°
16–18	Chloroform-Methanol (98:2)	8	amorph
19–20	Chloroform-Methanol (96:4)	3	amorph
21–22	Chloroform-Methanol- Äthylacetat (1:1:1)	4	amorph

Aus den 500 g Samen wurden total erhalten:

- 110 mg (= 0,02 %) Kristallisat A (Millosid)
- 220 mg (= 0,04 %) Kristallisat B (Pauliosid)
- 25 mg (= 0,005%) Kristallisat C (16-Anhydro-strospesid)
- 750 mg (= 0,15 %) Kristallisat D (Strobosid)
- 100 mg (= 0,02 %) Kristallisat E (Boistrosid)
- 1200 mg (= 0,24 %) Kristallisat F (Strospesid)
- 37 mg (= 0,007%) Kristallisat G (Glykosid Nr. 764)

Millosid (Kristallisat A).

Aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther farblose Blättchen, Smp. 142–146°; $[\alpha]_D^{17} = -1,40 \pm 3^0$ (c = 0,8724 in Methanol).

8,846 mg Subst. zu 1,014 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = -0,012^0 \pm 0,02^0$

Trocknung der lufttrockenen Substanz (3 Std.) gab 3,36% Gewichtsverlust. Ber. für 1 H₂O 3,26%.

3,050; 3,795 mg Subst. gaben 7,60; 9,338 mg CO₂ und 2,26; 2,882 mg H₂O (S. W. bzw. OAB)
1,400 mg Subst. verbr. 0,823 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₃₀H₄₄O₈ Ber. C 67,64 H 8,32 —OCH₃ 5,83%
(532,65) Gef. „ 67,96; 67,15 „ 8,29; 8,50 „ 6,08%

Legal-Reaktion: positiv (rot), Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: gelb (0–3'), graubraun (20'), grau violett (40'), graublau (85–105'). UV.-Spektrum siehe Fig. I Kurve A. Das Glykosid ist leicht löslich in Methanol, Äthanol

¹⁾ Aus Methanol-Äther kristallisiert.

und Aceton, schwer löslich in Äther und Wasser. Nach dem Resultat der Papierchromatographie (Fig. IIa) enthielt das Präparat noch eine Spur Kristallinat B (Pauliosid) beigemischt.

Acetat. 19 mg Millosid vom Smp. 140—144° wurden mit 0,30 cm³ abs. Pyridin und 0,25 cm³ Acetanhydrid 17 Std. auf 32° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 18 mg neutrales Rohprodukt, das weder aus Methanol-Äther noch aus Aceton-Äther oder heissem Wasser zur Kristallisation zu bringen war.

Pauliosid (Kristallinat B).

Aus Methanol-Äther und Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 203—205° [α]_D²⁰ = -10,1° ± 3° (c = 0,6913 in Methanol).

7,010 mg Subst. zu 1,014 cm³; l = 1 dm; α _D²⁰ = -0,07° ± 0,02°

Gewichtsverlust bei Trocknung (5 Std.) 0,75%.

3,880; 3,025 mg Subst. gaben 9,660; 7,54 mg CO₂ und 3,004; 2,34 mg H₂O (OAB bzw. S.W.)
1,097; 4,090 mg Subst. verbr. 0,85; 3,173 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB bzw. S.W.)

C ₃₀ H ₄₄ O ₈	Ber. C 67,64	H 8,32	—OCH ₃ 5,82%
(532,65)	Gef. „ 67,94; 67,78	„ 8,66; 8,64	„ 7,96; 8,03%

Legal-Reaktion: positiv (rot); Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau); Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: gelbbraun (0'), gelbbraun (10'), bräunlich (20'), graubraun (30'), graubraun bläulich (40'), graublau (70'—4 Std.). UV.-Spektrum siehe Fig. I, Kurve B.

Die Mischprobe mit Kristallinat D schmolz bei 190—200°.

Acetat. 15 mg Pauliosid vom Smp. 203—205° wurden in 0,2 cm³ abs. Pyridin und 0,1 cm³ Acetanhydrid 40 Std. auf 36° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 15 mg neutrales Rohprodukt, das bisher weder aus Aceton-Äther noch aus Methanol-Äther kristallisierte.

Benzoat. 25 mg Kristalle, Smp. 203—205°, wurden in 0,3 cm³ abs. Pyridin gelöst und bei 0° mit 0,07 Benzoylchlorid versetzt. Es wurde 2 Std. bei 0° und 14 Std. bei 18° stehengelassen. Dann wurden 1,5 cm³ Methanol zugegeben und wiederum 2 Std. bei 18° stehengelassen. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde bei 70° im Hochvakuum gut getrocknet. Die übliche Aufarbeitung gab 19 mg neutrales Rohprodukt, das auch nach Chromatographieren an Al₂O₃ nicht kristallisierte.

16-Anhydro-strospesid (I) (Kristallinat C).

Aus Aceton-Äther, dann aus Aceton farblose Prismen, Smp. 246—248°; [α]_D¹⁸ = +70,6° ± 3° (c = 0,61223 in Methanol).

6,208 mg Subst. zu 1,0140 cm³; l = 1 dm; α _D¹⁸ = +0,432° ± 0,02°

Gewichtsverlust bei Trocknung 0,42%.

4,067 mg Subst. gaben 10,125 mg CO₂ und 3,086 mg H₂O (OAB)

1,907 mg Subst. verbr. 1,176 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C ₃₀ H ₄₄ O ₈	Ber. C 67,64	H 8,33	—OCH ₃ 6,01%
(532,65)	Gef. „ 67,94	„ 8,49	„ 6,38%

Legal-Reaktion: positiv (rot); Keller-Kiliani-Reaktion: negativ; UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. I, Kurve C. Authetisches 16-Anhydro-strospesid (I) aus Adenium multiflorum-Samen²⁾ sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ war gleich.

Strobosid (Kristallinat D).

Aus Aceton, dann aus Methanol-Äther farblose, kurze Nadeln, Smp. 204—206°; [α]_D¹⁹ = -13,5° ± 2° (c = 0,91084 in Methanol).

9,236 mg Subst. zu 1,0140 cm³; l = 1 dm; α _D¹⁹ = -0,123° ± 0,02°

3,259; 3,063 mg Subst. gaben 7,841; 7,58 mg CO₂ und 2,304; 2,30 mg H₂O (OAB bzw. S.W.)

C ₂₉ H ₄₂ O ₈ (518,57)	Ber. C 67,15	H 8,16%	Gef. C 65,66; 67,50	H 7,91; 8,41%
---------------------------------------------------------	--------------	---------	---------------------	---------------

Die Substanz war methoxylfrei. Sie war in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Äther unlöslich. *Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : gelbbraun (0—10'), bräunlich (20'), graubraun (30'), graubraun mit Blaustich (40'), graublau (70'—3 Std.), blaugrün (4 Std.).

UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. I, Kurve D.

Acetat. 10 mg Strobosid vom Smp. 203—204° wurden in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,15 cm³ Acetanhydrid 20 Std. bei 32° gehalten. Die übliche Aufarbeitung gab 15 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 9 mg feine, verfilzte Nadeln, Smp. 286—289° (Zers.). (Bei einem andern Präparat wurde Smp. 272—275° beobachtet), $[\alpha]_D^{16} = +6,6^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,73195$ in Chloroform).

7,422 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,048^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Kein Gewichtsverlust bei Trocknung (3 Std.).

2,753; 3,684 mg Subst. gaben 6,599; 8,92 mg CO₂ und 1,940; 2,62 mg H₂O (OAB bzw. *S.W.*)

C₃₃H₄₆O₁₀ (602,63) Ber. C 65,76 H 7,70% Gef. C 65,41; 66,04 H 7,89; 7,95%

Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : braun (0'), graubraun grünstichig (3'), kastanienbraun (20'), grau (70').

Boistrosid (Kristallisat E).

Das Glykosid wurde zweimal aus Methanol-Äther und einmal aus Aceton-Äther umkristallisiert, kurze Prismen. Der Smp. lag unscharf bei 213—219°, $[\alpha]_D^{20} = +5,1^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,7677$ in Methanol).

7,785 mg Subst. zu 1,014 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,039^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Kein Gewichtsverlust bei Trocknung (5 Std.).

3,723 mg Subst. gaben 0,008 mg Asche¹⁾

3,715; 3,202 mg Subst. gaben 9,152; 7,93 mg CO₂ und 2,770; 2,37 mg H₂O (OAB bzw. *S.W.*)

C₂₉H₄₂O₈ (518,57) Ber. C 67,15 H 8,16% Gef. C 67,23; 67,56 H 8,34; 8,30%

Die Substanz war methoxylfrei; sie war löslich in Methanol und Chloroform, schwerer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. *Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : gelbbraun (0'—3'), braun bläulich (20'), schmutzig braun (40'), graugrün (85'), blaugrau (195'). UV.-Absorptionsspektrum vgl. Fig. I, Kurve E.

Nach dem Resultat der Papierchromatographie (vgl. Fig. IIb Nr. 6) enthielt das untersuchte Präparat noch eine Spur Kristallisat C (Strobosid) beigemischt.

Acetat. 20 mg Boistrosid (5 mg davon waren nicht kristallisierte Mutterlaugen, 15 mg vom Smp. 213—219°) wurden in 0,2 cm³ Pyridin und 0,15 cm³ Acetanhydrid 20 Std. auf 32° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 22 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 17 mg feine, lange, seidenglänzende Nadeln, Smp. 217—219°; $[\alpha]_D^{18} = +13,4^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,74761$ in Chloroform).

7,581 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,10^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Gewichtsverlust bei Trocknung (3 Std.) 5,11%.

3,118 mg Subst. gaben 7,502 mg CO₂ und 2,265 mg H₂O (*A.P.*)

C₃₃H₄₆O₁₀ (602,63) Ber. C 65,76 H 7,70% Gef. C 65,66 H 8,13%

Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 200—208°. Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : grasgrün (0'), graubraun grünstichig (3'), kastanienbraun (25'), grau grünstichig (60').

¹⁾ Möglicherweise handelte es sich um einen Glassplitter, da die zweite Probe keine Asche gab.

Strospesid (II) (Kristallisat F).

Aus Methanol-Äther Plättchen Smp. 257—259°; $[\alpha]_D^{19} = +15,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,72631$ in Methanol).

7,368 mg Subst. zu 1,0140 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0,115^\circ \pm 0,02^\circ$

Keller-Kiliani-Reaktion: negativ; *Legal*-Reaktion: positiv (rot). Nach Smp., Mischsmp. und Färbung mit 84-proz. H₂SO₄ ist Kristallisat F identisch mit Strospesid (II) (= Subst. Nr. 763) aus *Strophanthus-speciosus*-Samen^c) sowie aus *Adenium-multiflorum*-Samen^d); die beiden Substanzen zeigten auch im Papierchromatogramm gleiche Laufstrecken (vgl. Fig. IIIb).

Substanz Nr. 764 (Kristallisat G).

Aus Methanol-Äther feine Nadeln, Smp. 210—213°; $[\alpha]_D^{15} = +10,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,6474$ in Methanol).

6,566 mg Subst. zu 1,014 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0,068^\circ \pm 0,02^\circ$

Keller-Kiliani-Reaktion: negativ; *Legal*-Reaktion: positiv (rot). Nach Smp., Mischsmp. und Färbung mit 84-proz. H₂SO₄ ist Kristallisat G identisch mit Substanz 764 aus *Strophanthus-speciosus*-Samen^e); die beiden Präparate zeigten auch im Papierchromatogramm gleiche Laufstrecken (vgl. Fig. IIIc).

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikrolabor der Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (*S. W.*), bei Herrn *A. Peisker*, Brugg (*A. P.*).

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Strophanthus Boivinii Baill.* konnten nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der in den Samen enthaltenen Fermente 7 kristallisierte Glykoside isoliert werden. Von diesen erwiesen sich 3 als identisch mit bekannten Stoffen. Es handelt sich um 16-Anhydro-strospesid, Strospesid sowie das aus den Samen von *Strophanthus speciosus* isolierte Glykosid Nr. 764.

Bei den andern vier Glykosiden handelt es sich um neue Stoffe; sie erhielten die folgenden Namen: Millosid (Kristallisat A), Pauliosid (Kristallisat B), Strobosid (Kristallisat D) und Boistrosid (Kristallisat E). Alle vier gaben positive *Keller-Kiliani*-Reaktion, aber nur die zwei erstgenannten enthielten Methoxyl.

Ausserdem wurden zwei amorphe Fraktionen erhalten, von denen jede nach dem Resultat der Papierchromatographie noch ein weiteres Glykosid enthielt, das aber bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Die Samen von *Strophanthus Boivinii* zeigen somit chemisch am meisten Ähnlichkeit mit denjenigen des südafrikanischen *Strophanthus speciosus*, enthalten aber anscheinend mehr Glykoside als sie.

Pharmazeutische Anstalt
und Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.