

117. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus sarmentosus* var. *glabriflorus* *Monach.*

Glykoside und Aglykone, 110. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(30. IV. 53.)

Strophanthus sarmentosus var. *glabriflorus* *Monach.*²⁾ ist ein seltener, soweit uns bekannt, bisher nur in Französisch-Guinea gefundener *Strophanthus*, dem *Monachino* in Zukunft den Rang einer selbständigen Art zuzuerkennen beabsichtigt (Privatmitteilung³⁾).

Herr Dr. A. Pilot, Botaniker am *Institut Français d'Afrique Noire* in Dakar, hatte die grosse Liebenswürdigkeit, uns ca. 12 g reife Samen, zwei halbe Früchte⁴⁾ und ein ausgezeichnetes Herbarmuster (vgl. Photo) dieser seltenen Art zuzusenden⁵⁾. Herr J. *Monachino* hat die botanische Identifizierung ausgeführt⁶⁾. Die Samen wurden im Frühjahr 1951 in der Umgebung von Téli-mélé (Guinée française) gesammelt. Die Pflanzen wuchsen besonders im Sandsteinbett von Wasserläufen.

Chemische Untersuchung. Mit dem Inhalt der zwei Fruchthälften standen im ganzen 21 g Samen zur Verfügung. Das Material erwies sich aber als so glykosidreich, dass trotz der beschränkten Menge eine präparative Analyse möglich war, so dass die Resultate qualitativ gesichert sind. Dagegen waren bei den Isolierungen beträchtliche Verluste kaum zu vermeiden, so dass die erhaltenen Ausbeuten von Kristallen nur eine untere Grenze für den wahren Gehalt der Samen an Glykosiden darstellen, aus dem sich dieser höchstens abschätzen lässt.

Die Extraktion und Vortrennung wurde in der früher genau beschriebenen Weise⁷⁾ mit Fermentierung durchgeführt. Die 21 g Samen lieferten dabei die folgenden Extrakte:

3,794 g (18%)	Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen),
0,420 g (2,0%)	gereinigter Ätherextrakt,
0,995 g (4,74%)	Chloroformextrakt,
0,363 g (0,173%)	Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

1) 109. Mitteilung: J. P. Rosselet & T. Reichstein, *Helv.* **36**, 787 (1953).

2) J. *Monachino*, *Phytologia* **3**, 479 (1951).

3) Eine entsprechende Mitteilung ist im Druck im Bulletin of the Torrey Botanical Club, und soll im Sommer 1953 erscheinen.

4) Es handelte sich offenbar nicht um abgebrochene Hälften, sondern um Früchte, bei denen, genau wie im Herbarmuster (vgl. Photo), nur der eine Föllikel entwickelt war. Diese Erscheinung wird gelegentlich auch bei anderen *Strophanthus*-Arten beobachtet; bei dieser scheint sie besonders häufig zu sein.

5) Wir möchten ihm auch hier unseren besten Dank für dieses wertvolle Material aussprechen.

6) Herrn J. *Monachino*, Botaniker am Herbar des Botanischen Gartens, New York, möchten wir ebenfalls für seine erneute Hilfe bestens danken.

7) J. v. Eeuw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1821 (1951). — Eine geringe Änderung wurde beim Ausschütteln vorgenommen, die aber auf das Ergebnis keinerlei Einfluss hat, vgl. exp. Teil.

Der letztgenannte Extrakt wurde nicht untersucht. Aus dem Ätherextrakt liess sich durch direkte Kristallisation ein Stoff abscheiden, der im Papierchromatogramm nur einen Fleck gab und der sich nach Smp., Mischprobe, spez. Drehung und Farbreaktionen mit Intermediosid¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ identifizieren liess. Die Mutterlauge gab nach Chromatographie an Al_2O_3 weitere Mengen Intermediosid sowie ein bei ca. $135-145^\circ$ schmelzendes Kristallinat, das sich als Gemisch erwies. In seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung entsprach es weitgehend dem „Kristallinat Nr. 790“ aus *Strophanthus intermedius*⁵⁾⁶⁾. Im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 4, Fig. III) gab es vier Flecke, deren Laufstrecken denjenigen von Intermediosid, Inertosid⁶⁾, Leptosid⁶⁾ und Panstrosid¹⁾³⁾⁴⁾⁷⁾ entsprachen.

Auch der Chloroformextrakt gab aus Aceton-Äther Kristalle, die sich aber nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 3, Fig. I) als Gemisch von Intermediosid und Panstrosid erwiesen. Eine weitgehende Trennung gelang durch Chromatographie an Al_2O_3 . Das isolierte Panstrosid wurde nach Smp., Mischprobe, Drehung, Farbreaktionen und Papierchromatogramm mit authentischem Material identifiziert. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Triacetat⁸⁾ bereitet. Die Mutterlauge des Chloroformextraktes gab nach Chromatographie an Al_2O_3 noch etwas reines Intermediosid und Panstrosid sowie eine kleine Menge des Kristallinats vom Smp. ca. $135-145^\circ$.

Eine Trennung der Kristallinate vom Smp. $135-145^\circ$ durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie an Al_2O_3 gelang hier ebensowenig wie bei dem analogen Kristallinat Nr. 790 aus *Strophanthus intermedius*. Daher wurde dieses Material zusammen mit den zugehörigen Mutterlaugen sowie den bei der Chromatographie an Al_2O_3 erhaltenen benachbarten amorphen Fraktionen einer Verteilungschromatographie unterworfen, wobei dasselbe System benützt wurde, das sich bei der Trennung von Kristallinat Nr. 790 gut bewährt hatte⁶⁾. Es gelang auf diesem Wege, aus diesen Gemischen vier kristallisierte Stoffe abzutrennen, die nach Papierchromatogramm einheitlich waren. Der zuerst eluierte Stoff war wieder Intermediosid, der zweite Inertosid⁶⁾, der dritte Leptosid⁶⁾ und zuletzt wurde noch etwas Panstrosid eluiert. Die Identifizierung von Inertosid und Leptosid geschah wieder durch Smp., Mischprobe, Drehung, Farbreaktionen und Papierchromatographie (vgl. Nr. 4, 5 und 6, Fig. III). Von diesen 2 Glykosiden sind bisher noch keine krist. Ester bekannt.

¹⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 522 (1950).

²⁾ *J. P. Rosselet & A. Hunger*, Helv. **34**, 1036 (1951).

³⁾ *M. R. Salmon, E. Smith & W. G. Bywater*, Am. Soc. **73**, 3824 (1951).

⁴⁾ *J. Turkovič*, Bull. Acad. Royale de Medecine de Belgique. [Sér. 6] **17**, 431—455 (1952).
⁵⁾ Vgl. Anm. 7, S. 921.

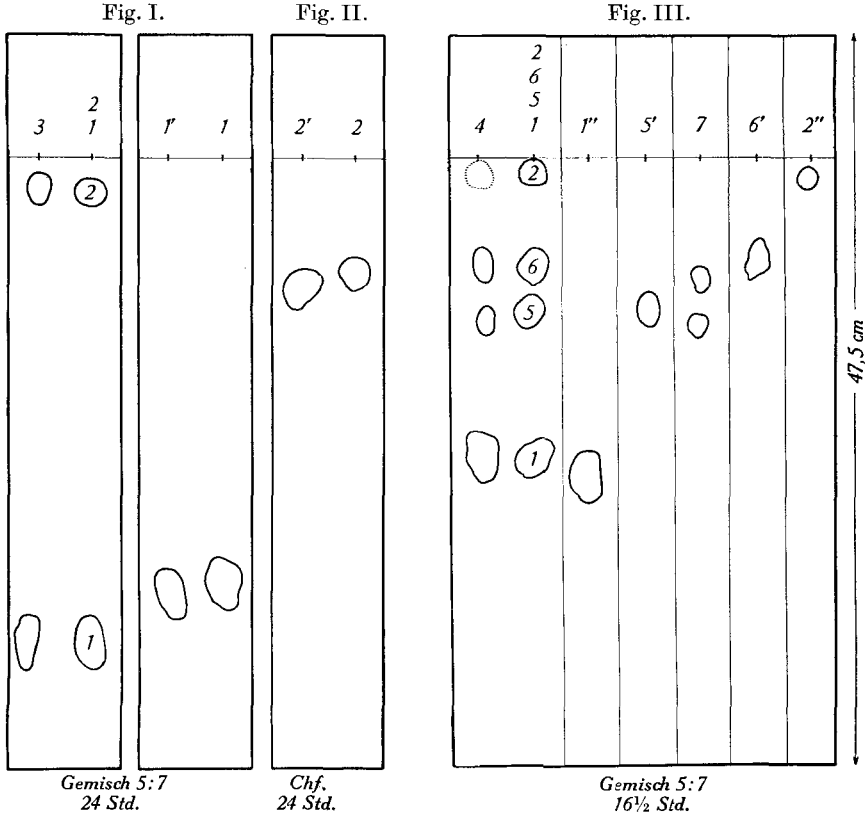
⁶⁾ *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **36**, 357 (1953).

⁷⁾ *J. P. Rosselet, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **34**, 2143 (1951).

⁸⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 2153 (1950).

Beispiele der Papierchromatographie.

Ausführung nach Angabe¹⁾, stationäre Phase überall Formamid. Die durch senkrechte Striche voneinander getrennten Proben sind nicht auf demselben Blatt gelaufen, ein Vergleich der absoluten Wegstrecken bei solchen Proben ist nicht immer zulässig. Alle authentischen Vergleichsproben stammten aus Samen von *Strophanthus intermedius Pax*. Angabe der beweglichen Phase und der Versuchsdauer unter den Fig. Es bedeutet Gemisch 5:7 ein Gemisch von Benzol mit Chloroform in den genannten Volumverhältnissen, Chf = reines Chloroform, beides mit Formamid gesättigt.



- 1 = 0,03 mg Intermediosid (authentisch).
- 1' = 0,03 mg Intermediosid, Smp. 200—203°, aus Frakt. 1—4, Tab. II.
- 1'' = 0,03 mg Intermediosid, Smp. 192—202°, aus Verteilungschromatographie, Frakt. 3—4, Tab. IV.
- 2 = 0,03 mg Panstrosid (authentisch).
- 2' = 0,03 mg Panstrosid, Smp. 235—244°, aus Frakt. 9—12, Tab. II.
- 2'' = 0,03 mg Panstrosid, Smp. 221—225°, aus Frakt. 35, Tab. IV.
- 3 = 0,05 mg Kristallgemisch, Smp. 217—227°, aus Chloroformextrakt.
- 4 = 0,06 mg vereinigttes Kristallgemisch, Smp. 135—145°, aus Äther- u. Chloroformextrakt.
- 5 = 0,03 mg Inertosid (authentisch).
- 5' = 0,03 mg Inertosid, Smp. 150—153°, aus Frakt. 7—9, Tab. IV.
- 6 = 0,03 mg Leptosid (authentisch).
- 6' = 0,03 mg Leptosid, Smp. 201—203°, aus Frakt. 18—24, Tab. IV.
- 7 = 0,05 mg Kristallgemisch, Smp. ca. 140—150°, aus Frakt. 10—17, Tab. IV.

¹⁾ O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 108 (1951).

Die genannten vier Glykoside wurden in folgenden Ausbeuten erhalten: 220 mg (d. s. 1,0 %) Intermediosid, 127 mg (0,6 %) Panstrosid, 16 mg (0,07 %) Inertosid und 12 mg (0,057 %) Leptosid. Es wurden aber noch merkliche Mengen Kristallgemische erhalten und ausserdem sind auch sonst Verluste nicht zu vermeiden. Der wahre Gehalt der Samen an den genannten vier Stoffen dürfte daher etwas höher sein. Besonders gross dürfte der Unterschied zwischen wahren Gehalt und gefundener Ausbeute bei Inertosid und Leptosid sein, die schwer zu isolieren sind. Wir schätzen den wahren Gehalt an diesen zwei Stoffen auf mindestens 0,3 und 0,2 % des Samengewichts.

Dieses Ergebnis weicht sehr stark von allen Resultaten ab, wie wir und andere sie bisher bei den verschiedenen Formen von *S. sarmentosus* gefunden haben. Wie kürzlich berichtet¹⁾, liessen sich bei dieser sehr polymorphen Art auf Grund des Glykosidgehalts vier chemisch deutlich verschiedene Varianten oder Rassen erkennen, die mangels einer sicheren botanischen Charakterisierung als „chemische Variante“ a), b), c) und d) bezeichnet wurden²⁾. Panstrosid kommt zwar in der „chemischen Variante“ a) reichlich (bis 0,2 %) vor, ist dann aber stets von Sarverosid begleitet, das in var. *glabriflorus* nicht nachgewiesen wurde. In Spuren wurden Intermediosid und Panstrosid gelegentlich in der „chemischen Variante“ c) gefunden und können möglicherweise in Spuren auch in den anderen zwei Varianten enthalten sein, obwohl sie darin nie sicher nachgewiesen wurden. Ein eigentlicher *S. sarmentosus*, der sowohl Intermediosid wie Panstrosid in nur nahezu so hohem Prozentsatz enthalten hätte, ist uns nie begegnet. Die Anwesenheit von Inertosid und Leptosid ist in *S. sarmentosus* bisher ebenfalls nie beobachtet worden. — Hingegen sind genau die gleichen vier Glykoside, die wir aus var. *glabriflorus* erhielten, in sehr ähnlichen Mengen als Hauptglykoside auch aus den Samen von *Strophanthus intermedius Pax*³⁾ sowie verwandten Arten der *S.-intermedius*-Gruppe⁴⁾ isoliert worden. Der grosse chemische Unterschied gegenüber *S. sarmentosus* ist jetzt selbstverständlich besser zu verstehen, nachdem die var. *glabriflorus* auch botanisch von *S. sarmentosus* als selbständige Art abgetrennt worden ist.

¹⁾ *R. Schnell, J. v. Euv, R. Richter & T. Reichstein, Pharmac. acta Helv.*, im Druck.

²⁾ Von der „chemischen Variante“ d) wurden bisher nur zwei Einzelpflanzen gefunden, so dass es sich auch um eine seltene Mutande handeln kann. Die „chemischen Varianten“ a) und b) lassen sich auch durch die Fruchtform weitgehend (wenige Ausnahmen wurden beobachtet) unterscheiden. Bei der „chemischen Variante“ c) ist das kaum möglich.

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

⁴⁾ Über *S. amboensis* (*Schinz*) *Engl. et Pax* vgl. *M. R. Salmon, R. Foppiano & W. G. Bywater, Am. Soc.* **74**, 4536 (1952), sowie spätere Mitteilung aus diesem Labor. Über *S. Schuchardti Pax* vgl. *R. Foppiano, M. R. Salmon & W. G. Bywater, Am. Soc.* **74**, 4537 (1952).

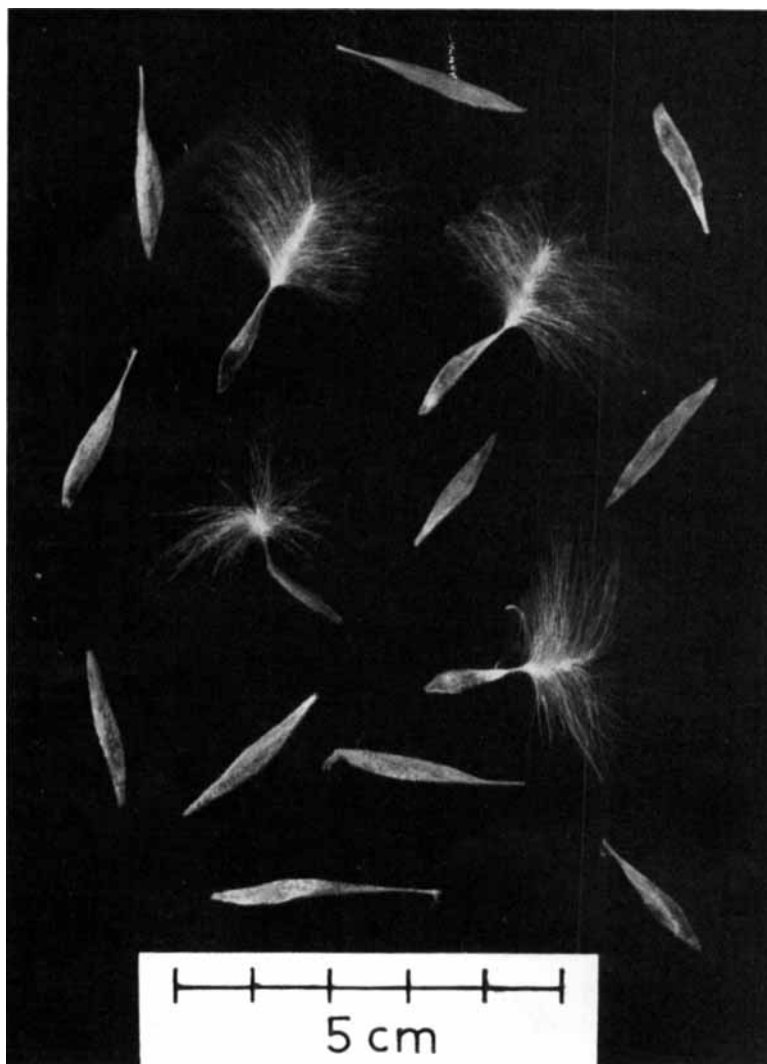
TAFEL I



Strophanthus glabriflorus Monach.

Herbarmuster von Herrn Dr. A. Pitot, gesammelt in der Gegend von Téliimélé (Guinée française), erhalten im Januar 1952.

TAFEL II



Strophanthus glabriflorus *Monach.*
Samen.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 45 Min. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther-(1:3)¹⁾, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen. Die Adsorptions-Chromatographien wurden nach der Durchlaufmethode²⁾ an alkalifreiem Al₂O₃ durchgeführt, das ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit³⁾, aber nur bei 180° reaktiviert wurde. Verteilungschromatographie in der kürzlich beschriebenen Art⁴⁾. Ausführung der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁵⁾, der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens⁶⁾ und der Papierchromatographien⁶⁾ nach früheren Angaben.

Extraktion der Samen (ausgeführt im März 1952).

Verwendet wurden 21 g Samen. Durchschnittliches Gewicht von 1 Samen 28,9 mg, Länge im Durchschnitt 18,2 mm, Farbe hellbraun, Geschmack beim Zerkauen sehr stark bitter. Eine halbe Frucht (ganzer Follikel) wog trocken 12 g und gab 5,5 g Samen. Entfetten, Extraktion mit Wasser und Alkohol, Fermentierung und Reinigung mit Pb(OH)₂ wurde genau nach allgemeiner Vorschrift⁷⁾ durchgeführt. Die bei pH = 6 im Vakuum auf 15 cm³ eingeeengte Lösung wurde direkt siebenmal mit je 40 cm³ Chloroform und anschliessend viermal mit je 60 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die verbleibende wässrige Phase war nicht mehr bitter und wurde verworfen.

Die wie üblich gewaschenen (vgl. Allgem. Vorschrift, l. c.) und getrockneten Auszüge gaben 2,063 g „rohen Chloroformextrakt“ und einen Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt, der erst nach Vereinigung mit dem entsprechenden Teil aus rohem Chloroformextrakt (siehe unten) gewogen wurde.

Die 2,063 g „roher Chloroformextrakt“ wurden zur Trennung in 50 cm³ 80-proz. Methanol gelöst und dreimal mit je 70 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die dreimal mit je 50 cm³ 80-proz. Methanol gewaschenen Petrolätherauszüge gaben nach Trocknen und Eindampfen noch 144 mg Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen). Aus den vereinigten 80-proz. Methanol-Phasen wurde das Methanol im Vakuum abdestilliert, und dabei 20 cm³ Wasser zugetropft. Die verbleibende wässrige Lösung (ca. 30 cm³) wurde fünfmal mit je 70 cm³ reinem Äther, dann fünfmal mit je 70 cm³ Chloroform und zuletzt zweimal mit je 30 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die nach allgemeiner Vorschrift (l. c.) gewaschenen und getrockneten Auszüge wurden eingedampft. Der hier erhaltene Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurde mit obengenannter Hauptmenge vereinigt (363 mg).

Aus den 21 g Samen wurden insgesamt erhalten: 3,794 g (d. s. 18%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen), 0,420 g (2,0%) gereinigter Ätherextrakt, 0,995 g (4,74%) Chloroformextrakt und 0,363 g (0,173%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Letzterer wurde noch nicht untersucht.

Trennung des Ätherextrakts.

400 mg gereinigter Ätherextrakt (entspr. 20 g Samen) gaben aus Aceton-Äther nach 2 Tagen bei 18° 53 mg rohes Intermediosid, Smp. 192–197°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab 44 mg Prismen, Smp. 190–198°. Dies Material gab trotz des etwas zu tiefen Smp. im Papierchromatogramm nur einen Fleck, dessen Laufstrecke derjenigen von Intermediosid entsprach; auch die Mischprobe und Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

¹⁾ Verhältnis der Volumina, dies gilt für alle späteren Angaben von Verhältniszahlen.

²⁾ *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, *Transact. Faraday Soc.* **7**, 305 (1949).

³⁾ *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944).

⁴⁾ *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **36**, 357 (1953).

⁵⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

⁶⁾ *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 108 (1951).

⁷⁾ *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1952).

Die Mutterlaugen (356 mg) gaben im Papierchromatogramm 3 Flecke mit Laufstrecken wie Intermediosid, Inertosid und Leptosid. 340 mg davon (entspr. 19,1 g Samen) wurden an 10 g Al_2O_3 chromatographiert, zum Nachwaschen dienten je 50 cm^3 der in Tab. I genannten Lösungsmittel.

Tabelle I.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus oder Rohkrist.
1—2	Benzol	2	amorph
3—5	Benzol-Chloroform-(50:50)	48	amorph
6—8	Chloroform	48	8 mg, Smp. 180—190° ¹⁾
9	Chloroform-Methanol-(99:1)	178	26 mg, Smp. 185—195° ¹⁾ 40 mg, Smp. 135—150° ²⁾
10—11	Chloroform-Methanol-(99:1)	57	3 mg, Smp. 135—142° ¹⁾
12—13	Chloroform-Methanol-(99:1)	57	amorph
14—16	Chloroform-Methanol-(98:2)	29	amorph
17—18	Chloroform-Methanol-(96:4)	7	amorph
19—20	Chloroform-Methanol-(90:10)	4	amorph
21	Äthylacetat	4	amorph

Die Fraktionen 6—8 gaben aus Aceton-Äther 8 mg farblose Spiesse, Smp. 180—190°, Fraktion 9 lieferte analog 26 mg gleiche Kristalle, Smp. 185—195°. Diese wurden vereinigt (34 mg) und gaben aus Aceton-Äther 28 mg Intermediosid, Smp. 190—198°, Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 , nach Papierchromatogramm einheitlich. Die Mutterlauge aus Fraktion 9 gab aus Methanol-Äther langsam noch 40 mg Kristallgemisch, Smp. 135—150°, das im Papierchromatogramm 3 Flecke gab, deren Laufstrecken Intermediosid, Inertosid und Leptosid entsprachen. Die Fraktionen 10—11 gaben noch 3 mg gleiches Kristallgemisch. Diese Kristallgemische (43 mg) und die verbleibenden Mutterlaugen der Fraktionen 9—11 sowie die amorphen Fraktionen 12—13 dienten zur Verteilungschromatographie (Tab. IV).

Untersuchung des Chloroformextrakts.

Der rohe Extrakt gab im Papierchromatogramm mit Benzol-Chloroform-(9:1) als beweglicher Phase 3 Flecke. Der unterste entsprach Intermediosid, der mittlere einem Gemisch von Inertosid und Leptosid und der oberste Panstrosid und anderen Stoffen.

Zur präparativen Trennung wurden die 0,995 g Chloroformextrakt (entspr. 21 g Samen) zuerst aus Aceton-Äther kristallisiert. Sie gaben dabei flache Spiesse (Gemisch), Smp. 204—220°. Nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther resultierten 241 mg Spiesse, Smp. 217—221°, die sich nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 3 in Fig. I) noch als Gemisch von Intermediosid und Panstrosid erwiesen. Kristalle und Mutterlaugen wurden separat an Al_2O_3 chromatographiert. Für die 241 mg Kristalle dienten 7 g Al_2O_3 und zum Eluieren jeder Fraktion je 25 cm^3 der in Tab. II genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1—4 gaben aus Methanol-Äther 36 mg Intermediosid, Smp. 199—203° (Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 , *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv). Es war nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 1' in Fig. I) einheitlich.

Die Fraktionen 5—8 gaben 53 mg Kristallgemisch, Smp. 217—240°, das nicht weiter getrennt wurde.

¹⁾ Aus Aceton-Äther.

²⁾ Mutterlauge aus Methanol-Äther.

Die Fraktionen 9—14 gaben insgesamt 77 mg Panstrosid, Smp. 235—244° (Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄, *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ). Es war nach Papierchromatogramm (Nr. 2', Fig. II) einheitlich.

Tabelle II.

(Chromatographie der 241 mg Kristalle aus Chloroformextrakt.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus und evtl. Kristalle aus Methanol-Äther
1—3	Chloroform	11	} 36 mg, Smp. 199—203°
4	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	53	
5—8	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	81	53 mg, Smp. 217—240°
9—12	Chloroform-Methanol-(99:1)	71	59 mg, Smp. 235—244°
13—14	Chloroform-Methanol-(98:2)	27	18 mg, Smp. 235—244°
15—16	Chloroform-Methanol-(96:4)	16	amorph
17	Chloroform-Methanol-(90:10)	16	amorph

Die Mutterlaugen der hier beschriebenen Kristalle wurden nicht weiter untersucht.

Von den 754 mg Chloroformextrakt-Mutterlaugen wurden 710 mg an 22 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 80 cm³ der in Tab. III genannten Lösungsmittel.

Tabelle III.

Chromatographie der Chloroformextrakt-Mutterlauge.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus und evtl. Kristalle mit Smp.
1—2	Benzol-Chloroform-(80:20)	10	amorph
3—4	Chloroform	6	amorph
5	Chloroform	16	Smp. 192—198°
6	Chloroform-Methanol-(99:1)	264	Smp. 183—195°; 135—142°
7	Chloroform-Methanol-(99:1)	111	Smp. 160—220°; 135—142°
8	Chloroform-Methanol-(99:1)	27	Smp. 220—230°
9—10	Chloroform-Methanol-(99:1)	42	Smp. 232—237°
11—12	Chloroform-Methanol-(98:2)	121	Smp. 232—237°
13—14	Chloroform-Methanol-(98:2)	32	amorph
15—18	Chloroform-Methanol-(96:4)	76	amorph
19—20	Chloroform-Methanol-(90:10)	3	amorph
21—22	Äthylacetat	3	amorph

Fraktion 5 gab aus Methanol-Äther 8 mg Intermediosid, Smp. 192—198°.

Die grosse Fraktion 6 gab aus Aceton-Äther zunächst 47 mg rohes Intermediosid, Smp. 183—195°, die Mutterlaugen lieferten ein Kristallisat (Körner), Smp. 135—142°, das im Papierchromatogramm 4 Flecke gab und das zusammen mit der amorphen Mutterlauge für die Verteilungschromatographie (siehe Tab. IV) diene.

Fraktion 7 gab aus Methanol-Äther 17 mg Kristallgemisch, Smp. 160—220°, das nach Papierchromatogramm nur Intermediosid und Panstrosid enthielt und nicht weiter getrennt wurde. Die Mutterlaugen gaben aus Methanol-Äther grobe Körner (Gemisch), Smp. 135—142° (mit dem gleich schmelzenden Kristallisat aus Fraktion 6 zusammen

105 mg), die zusammen mit den amorphen Mutterlaugen für die Verteilungschromatographie (Tab. IV) dienen.

Fraktion 8 gab aus Methanol-Äther noch 5 mg Kristallgemisch vom Smp. 220—230°, das nach Papierchromatogramm nur Intermediosid und Panstrosid enthielt und das nicht weiter getrennt wurde.

Die Fraktionen 9—12 gaben aus Methanol-Äther 47 mg reines Panstrosid, Smp. 232—237° (*Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ).

Trennung des Kristallgemisches vom Smp. 135—142° und der zugehörigen Mutterlaugen.

Für die folgende Verteilungschromatographie wurden die folgenden Anteile vereinigt: Alle isolierten Kristallgemische mit dem Smp. ca. 135—145° aus Äther- und Chloroformextrakt (43 mg aus Frakt. 9—11, Tab. I; 105 mg aus Frakt. 6—7, Tab. III), die Mutterlaugen von Frakt. 9—11 und die amorphen Fraktionen 12—13 von Tab. I (zusammen 166 mg), sowie die Mutterlauge (135 mg) der Fraktionen 6—7 von Tab. III. Dies Material (460 mg) wurde an einer Säule¹⁾ (Durchmesser 4 cm, Höhe der Kieselschicht 50 cm) von 215 g gereinigtem Kieselgur (Hyflo Super Cel)¹⁾, das mit 250 g Wasser getränkt war, einer Verteilungschromatographie¹⁾ unterworfen. In folgender Tab. IV sind die Lösungsmittelmengen für die später vereinigten Fraktionen in einer Zahl zusammengefasst, dasselbe gilt für die zugehörigen Durchlaufzeiten. Das Volumen der Fraktionen 1 und 2 betrug also zusammen 550 cm³, die in 37½ Std. gewonnen wurden.

Tabelle IV.
(Verteilungschromatographie.)

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eluat in cm ³	Zeit in Std.	Eindampfrückstand	
				Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Menge und Smp.
1—2	Benzol	550	37,5	57	amorph
3—4	Benzol	415	24	99	51 mg, Smp. 192—202°
5—6	Benzol	250	24	39	amorph
7—9	Benzol	220	34	27	16 mg, Smp. 145—155°
10—17	Benzol	980	116,5	75	35 mg, Smp. 135—145°
18—24	Benzol	1135	144	34	12 mg, Smp. 201—205°
25—26	Benzol	575	50	13	amorph
27—30	Benzol-Chloroform-(4:1)	1900	98	19	amorph
31—33	Benzol-Chloroform-(4:6)	635	64	13	amorph
34	Chloroform	300	6,5	12	amorph
35	Chloroform	450	10	15	3 mg, Smp. 221—225°
Total				403 ²⁾	

Die Fraktionen 3—4 gaben aus Aceton-Äther 51 mg reines Intermediosid, Smp. 192—202°.

Die Fraktionen 7—9 gaben aus Methanol-Äther 16 mg Inertosid, Smp. 145—155°. Die Fraktionen 10—17 gaben aus Methanol-Äther 35 mg Gemisch von Inertosid und Leptosid vom Smp. ca. 135—145°, das nicht weiter getrennt wurde. (Papierchromatographie vgl. Nr. 7, Fig. III.)

Die Fraktionen 18—24 gaben aus Aceton-Äther 12 mg Leptosid, Smp. 201—203°.

Die 3 mg Kristalle aus Fraktion 35 waren nach Mischprobe, Färbung mit 84-proz. H₂SO₄ und nach Papierchromatographie (2" in Fig. III) mit Panstrosid identisch.

¹⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

²⁾ Panstrosid und Sarnovid werden mit Chloroform allein sehr langsam eluiert, die Chromatographie musste aber hier aus äusseren Gründen abgebrochen werden.

Insgesamt wurden aus den Samen (auf die ganzen eingesetzten 21 g berechnet) die folgenden Ausbeuten an krist. Glykosiden erhalten: 220 mg (d.s. 1,0%) Intermediosid, 127 mg (0,6%) Panstrosid, 16 mg (0,08%) Inertosid und 12 mg (0,057%) Leptosid. Ausserdem wurden noch 35 mg (0,167%) Gemisch von Inertosid und Leptosid erhalten und noch weitere Mengen von Kristallgemischen, die nicht getrennt wurden. Die Isolierung von Inertosid und Leptosid ist verlustreich, wir schätzen den wahren Gehalt der Samen an diesen zwei Glykosiden auf mindestens je ca. 0,2—0,3%.

Identifizierung der vier isolierten Glykoside.

Intermediosid aus *S. sarmentosus* var. *glabriflorus*. Das durch direkte Kristallisation aus Äther-Extrakt isolierte Material zeigte folgende Eigenschaften. Aus Methanol-Äther Prismen, Smp. 190—198°, $[\alpha]_D^{22} = +15,9^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0197$ in Aceton). Das chromatographisch gereinigte Präparat (Frakt. 1—4, Tab. II) zeigte Smp. 200—203°; $[\alpha]_D^{22} = +16,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,9250$ in Aceton).

4,097 mg Subst. gaben 9,590 mg CO₂ und 2,825 mg H₂O (OAB)

C₃₃H₄₄O₁₀ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,88 H 7,72%

Für beide Präparate war *Raymond*-Reaktion: positiv (blau-violett), *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau), die Mischproben mit authentischem Material gaben keine Smp.-Erniedrigung, die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Fig. I, 1 u. 1').

Panstrosid aus *S. sarmentosus* var. *glabriflorus*. Aus Methanol-Äther farblose Kristallkörner, Smp. 235—244°; $[\alpha]_D^{22} = +27,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0382$ in Methanol). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos). Die Mischprobe mit authentischem Panstrosid gab keine Smp.-Erniedrigung, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 2 und 2' in Fig. II).

Acetat. 35 mg Panstrosid (aus den Fraktionen 9—12 von Tab. III) vom Smp. 232—237° in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 14 Std. bei 18° stehengelassen und 3 Std. auf 55° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 34 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 21 mg Nadeln, Smp. 235—265°. Nach Umkristallisieren aus Aceton-Äther, Smp. 263—268°; $[\alpha]_D^{21} = +20,2^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,9596$ in Chloroform). Die Mischprobe mit authentischem Panstrosid-triacetat gab keine Smp.-Erniedrigung.

Inertosid aus *S. sarmentosus* var. *glabriflorus*. Aus Methanol-Äther langgestreckte Prismen, Smp. 150—153°, $[\alpha]_D^{18} = -42,0^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,8087$ in Methanol). *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Die Mischprobe mit authentischem Inertosid schmolz gleich, ebenso waren die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ völlig gleich. Im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 5 und 5', Fig. III) zeigten beide Präparate genau gleiche Laufstrecken.

Leptosid aus *S. sarmentosus* var. *glabriflorus*. Aus Aceton-Äther zu Drusen angeordnete Tetraeder, Smp. 201—203°; $[\alpha]_D^{17} = +19,9^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,5986$ in Methanol). *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Die Mischprobe mit authentischem Leptosid schmolz gleich, auch die Färbungen mit 84-proz. H₂SO₄ waren genau gleich. Im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 4, 6 und 6', Fig. III) zeigten beide gleiche Laufstrecken.

Die Mikroanalyse wurde im Mikrolabor des Instituts (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Samen von *Strophanthus sarmentosus* var. *glabriflorus* *Monach.* gaben nach Fermentierung aus den äther- und chloroforml löslichen Anteilen die folgenden vier krist. Glykoside: Intermediosid (1,0%), Panstrosid (0,6%), Inertosid (ca. 0,16%), Leptosid (ca. 0,14%). In diesen Ausbeutezahlen sind bei Inertosid und Leptosid

auch die Anteile dieser zwei Glykoside eingerechnet, die als krist. Gemisch von Inertosid und Leptosid erhalten worden waren. Da die Trennung hier nur mit dem Material aus 21 g Samen durchgeführt werden musste, dürfte der Gehalt bei allen vier Glykosiden in Wirklichkeit merklich höher liegen, dies gilt besonders für Inertosid und Leptosid, die beide schwer isolierbar sind.

Die genannte *Strophanthus*-Art ist demnach sehr glykosidreich. Die Samen unterscheiden sich im Glykosidgehalt wesentlich von allen bisher untersuchten Formen von *S. sarmentosus*, zeigen aber qualitativ und quantitativ grösste Ähnlichkeit mit *S. intermedius Pax* und verwandten Vertretern der *Intermedius*-Gruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

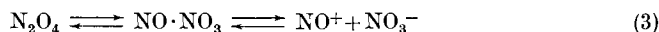
118. Reaktionen mit ^{15}N .

VII. Der Nachweis von Nitrationen im flüssigen Distickstofftetroxyd

von Klaus Clusius und Max Vecchi.

(4. V. 53.)

1. Alle chemischen Umsetzungen des Distickstofftetroxyds lassen sich verstehen, wenn man folgende Gleichgewichte annimmt:



Im folgenden interessiert uns die dritte Formulierung, nach der die Verbindung auch als Nitrosylnitrat aufgefasst werden kann¹⁾. In der Flüssigkeit sollten danach Nitrationen vorkommen; doch machen es die geringe Eigenleitfähigkeit und die kleine Dielektrizitätskonstante des N_2O_4 wahrscheinlich, dass vor allem Ionenpaare $\text{NO}^+ \cdot \text{NO}_3^-$ und nur verhältnismässig wenige freie Ionen NO^+ und NO_3^- vorliegen.

Auf Anregung von Herrn Prof. *Seel* in Würzburg haben wir diese Nitrationen im flüssigen Distickstofftetroxyd direkt nachzuweisen versucht. Dazu wurde markiertes Tetramethylammoniumnitrat $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot ^{15}\text{NO}_3$ in überschüssigem, trockenem N_2O_4 gelöst, das Lösungsmittel verdampft und die Nitratgruppe des zurückbleibenden Salzes auf ihre isotope Zusammensetzung hin untersucht. Wir stellten tatsächlich einen vollständigen Austausch des schweren Stickstoffs in den Nitrat-Ionen fest, wie man es nach Gl. 3 erwarten muss.

¹⁾ *F. Seel, J. Nógrádi & H. Breit, Z. anorg. allg. Ch.* **269**, 102 (1952); daselbst ältere Literatur von *F. Seel* und Mitarbeitern. Siehe auch *C. C. Addison & R. Thompson, Soc.* **1949**, 215.