

4. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus congoensis* Franch.

Glykoside und Aglykone, 156. Mitteilung^{1) 2)}

von O. Schindler und T. Reichstein.

(9. XI. 55.)

Strophanthus congoensis Franch. ist eine besonders in Franz.-Kamerun, Gabon und Belgisch-Kongo heimische *Strophanthus*-Art. Aus den Samen erhielten Rothrock u. Mitarb.³⁾ nach saurer Hydrolyse 1,02% Sarverogenin sowie kleine Mengen (0,03 und 0,01%) von zwei Stoffen, die positive *Legal*-Reaktion gaben, aber nicht identifiziert wurden. Über andere chemische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. Wir beschreiben hier die Analyse einer Samenprobe aus Franz.-Kamerun, die, wie in anderen Fällen, nach Fermentierung durchgeführt wurde.

Beschaffung des Pflanzenmaterials. Für diese Untersuchung dienten 150 g Samen, die von Herrn Dr. P. Speiser⁴⁾ am 13. 12. 1950 in Bonamutambu bei Douala (ca. 8 km ESE vom Flugplatz), Franz.-Kamerun, gesammelt wurden.

Die Samen wurden aus 30 reifen Halbfrüchten entnommen, die teilweise schon aufgeplatzt waren und von denen einige sich bereits am Boden befanden. Die Früchte stammen von zwei ca. 8–10 m hohen Pflanzen, die am Rande von Brackwasser in lichtigem Sekundärwald nur ca. 2 m über dem Meeresspiegel wuchsen. Im Monat der Ernte waren keine Blüten und nur wenig alte Blätter vorhanden. Dieselben Exemplare wurden aber anlässlich einer Prospektion am 14. 3. 1950 mit Blüten und Blättern aber ohne Fruchtansätze angetroffen und markiert. Das damals gesammelte Herbariummaterial dieser zwei Pflanzen Nr. PSp 28 und PSp 29 (vgl. Fig. 1) wurde Herrn J. Monachino⁵⁾ zur Kontrolle gesandt, der die Richtigkeit der botanischen Bestimmung bestätigte (Brief vom 29. Mai 1950).

Eine weitere Probe (100 g Samen, bezeichnet als 50 R 3884 *Krukkoff* Nr. 176), die wahrscheinlich ebenfalls aus Franz.-Kamerun stammte, erhielten wir im Sommer 1950 von Herrn Dr. R. Major⁶⁾. Diese Probe konnte noch nicht untersucht werden.

¹⁾ 155. Mitteilung: O. Edelmann, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **39**, 16 (1956).

²⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei Einleitung des Exper. Teils.

³⁾ J. W. Rothrock, E. E. Howe, K. Florey & M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3827 (1950).

⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. P. Speiser auch hier für dieses absolut einwandfreie Material.

⁵⁾ Herrn J. Monachino, Herbarium des Botanical Garden New York, danken wir bestens für seine erneute Hilfe.

⁶⁾ Wir möchten Herrn Dr. R. Major, Merck & Co., Rahway, N. J., USA., auch hier unseren besten Dank für dieses Material aussprechen.

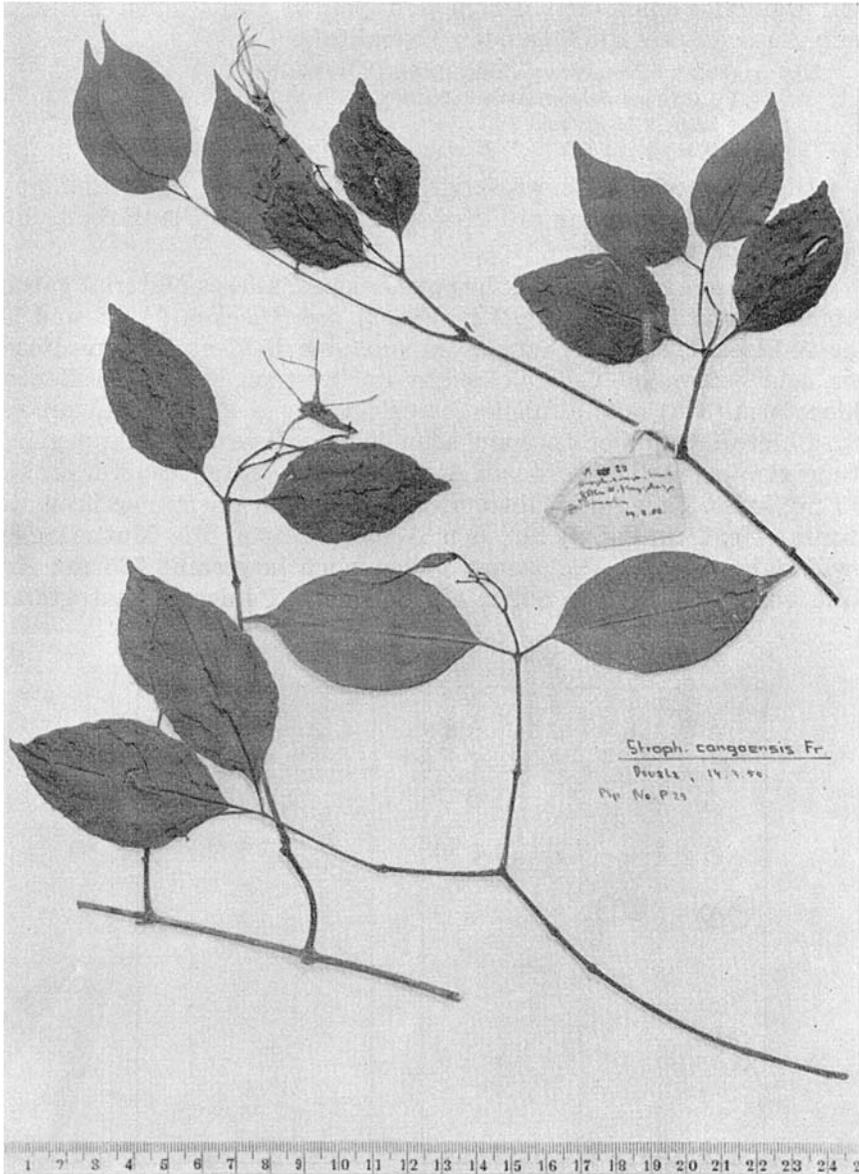


Fig. 1.

Strophanthus congoensis Franch. Herbarmuster Dr. P. Speiser, Nr. 29. Gesammelt am 14. 3. 1950 in Bonamutambu bei Douala (ca. 8 km ESE vom Flugplatz), Franz.-Kamerun.

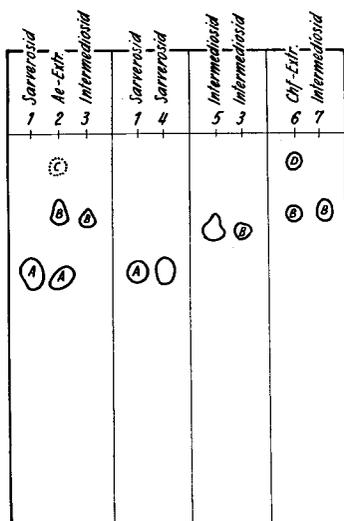
Extraktion der Samen. 130 g Samen wurden nach früherer Vorschrift^{a)} extrahiert. Das Gemisch gab nach Fermentierung mit

dem wasserlöslichen Teil der in den Samen enthaltenen Fermente beim Ausschütteln die folgenden Extrakte⁷⁾:

- 39,6 g (30,4%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen)
- 1,95 g (1,5%) gereinigten Ätherextrakt⁸⁾
- 2,55 g (1,9%) Chf-Extrakt
- 0,45 g (0,34%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt

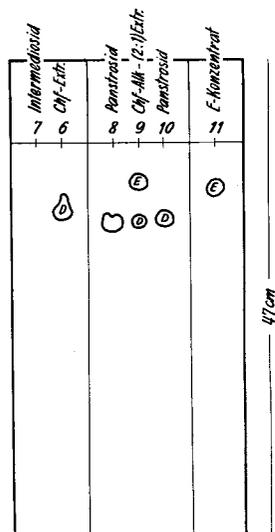
Die ausgeschüttelte wässrige Phase gab auch nach Reinigung mit Alkohol bis zu 5 mg mit *Kedde*-Reagens keine Blaufärbung und wurde daher verworfen.

Untersuchung des Ätherextraktes. Dieses Material gab im Papierchromatogramm (Nr. 2 in Fig. 2) drei Flecken (A, B und C). Der A-Fleck entsprach Sarverosid und der B-Fleck Intermediosid. Der sehr schwache C-Fleck zeigte im System Formamid:Benzol-Chloroform-(5:7) eine ähnliche Laufstrecke wie Panstrosid, mit reinem Chloroform lief er aber viel schneller als dieses. Die Hauptmenge Ätherextrakt (1,93 g) wurde an Al_2O_3 chromatographiert, worauf sich 309 mg krist. Sarverosid abtrennen liessen, das im Papierchromatogramm (Nr. 1 in Fig. 2) nur den A-Fleck zeigte. Die Mutterlaugen sowie einige weitere Fraktionen gaben noch insgesamt 735 mg Kristalle von wechselndem Smp., die sich nach Papierchromatogramm



Formamid: Be-Chf-(5:7)
24 Std

Fig. 2.



Formamid: Chf
24 Std.

Fig. 3.

⁷⁾ Hier und im folgenden benützen wir die folgenden Abkürzungen: An = Aceton, Alk = Äthanol, AlAc = Äthylacetat, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol. Chf-Alk-(2:1) bedeutet ein Gemisch von Chloroform mit Alkohol im Volumverhältnis (2:1).

⁸⁾ Von Fettresten befreit durch Verteilung zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol; O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 673 (1952).

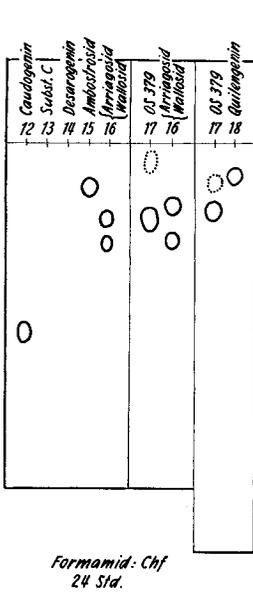


Fig. 4.

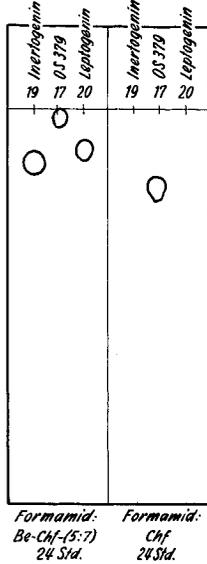


Fig. 5.

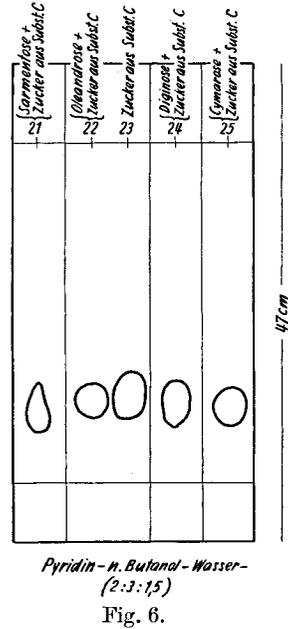


Fig. 6.

Fig. 2—6.

Beispiele der Kontrolle durch Papierchromatographie.

Bei Fig. 2—4 ist die ruhende Phase gereinigtes Formamid¹⁾; die bewegliche Phase und die Zeitdauer sind unter jeder Figur angegeben. Entwicklung mit *Kedde*-Reagens²⁾. Fig. 5 zeigt die Chromatographie der Zucker im System Pyridin-Butanol-Wasser (2:3:1,5)³⁾ mit eingezeichneter Front.

- 1 = 0,03 mg Sarverosid aus *S. congoensis* (Äther-Extr.)
- 2 = 0,20 mg Gereinigter Äther-Extr. aus *S. congoensis*
- 3 = 0,03 mg Intermediosid aus *S. congoensis* (Fr. 5—8, Tab. 4)
- 4 = 0,03 mg Sarverosid aus *S. courmontii*
- 5 = 0,03 mg Intermediosid aus *S. intermedius*
- 6 = 0,15 mg Chf-Extr. aus *S. congoensis*
- 7 = 0,03 mg Intermediosid aus *S. congoensis* (Fr. 2, Tab. 2)
- 8 = 0,03 mg Panstrosid aus *S. sarmentosus*
- 9 = 0,25 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus *S. congoensis*
- 10 = 0,03 mg Panstrosid aus *S. congoensis* (Fr. 8, Tab. 3)
- 11 = 0,05 mg Amorphe Fr. 16—20, Tab. 3
- 12 = 0,03 mg Caudogenin
- 13 = 0,03 mg „Subst. C“ aus *S. congoensis*
- 14 = 0,03 mg Desarogenin
- 15 = 0,03 mg Ambostrosid
- 16 = 0,05 mg Arriagosid, Wallosid-Gemisch
- 17 = 0,03 mg OS. 379
- 18 = 0,03 mg Quilengenin
- 19 = 0,03 mg Inertogenin
- 20 = 0,03 mg Leptogenin
- 21 = Gemisch von 0,05 mg D-Sarmenitose + 0,05 mg Zucker aus Hydrolyse von „Subst. C“
- 22 = Gemisch von 0,05 mg L-Oleandrose + 0,05 mg Zucker aus Hydrolyse von „Subst. C“
- 23 = 0,10 mg Zucker aus Hydrolyse von „Subst. C“
- 24 = Gemisch von 0,05 mg D-Diginose + 0,05 mg Zucker aus Hydrolyse von „Subst. C“
- 25 = Gemisch von 0,05 mg D-Cymarose + 0,05 mg Zucker aus Hydrolyse von „Subst. C“

als Gemisch von Sarverosid und Intermediosid erwiesen (sie gaben den A- und den B-Fleck). Der Stoff, der den C-Fleck verursachte, blieb in den amorphen Mutterlaugen sowie in den zuletzt eluierten amorphen Fraktionen. Ein Teil dieses Materials wurde hydrolysiert (siehe unten). Da das genannte Kristallgemisch von Sarverosid und Intermediosid sich weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch eine nochmalige Chromatographie an Al_2O_3 trennen liess, wurde ein Teil davon zusammen mit analogen Kristallen aus dem Chf-Extr. einer Verteilungschromatographie unterworfen. Hierzu diente Propylenglykol-Wasser-(1:4) als ruhende und Benzol als bewegliche Phase. Durch Vorversuche auf Papierstreifen wurde festgestellt, dass dieses System für die Trennung des obigen Gemisches besonders gut brauchbar ist. Auch bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten zeigte es sich, dass in diesem System 1,15mal mehr Sarverosid als Intermediosid in die Benzol-Phase übergeht. Die Trennung von 615 mg des genannten Kristallgemisches erfolgte demgemäss auch relativ glatt (vgl. Fig. 7 und Tab. 4 im Exp. Teil) und lieferte 165 mg reines Sarverosid und 104 mg reines Intermediosid.

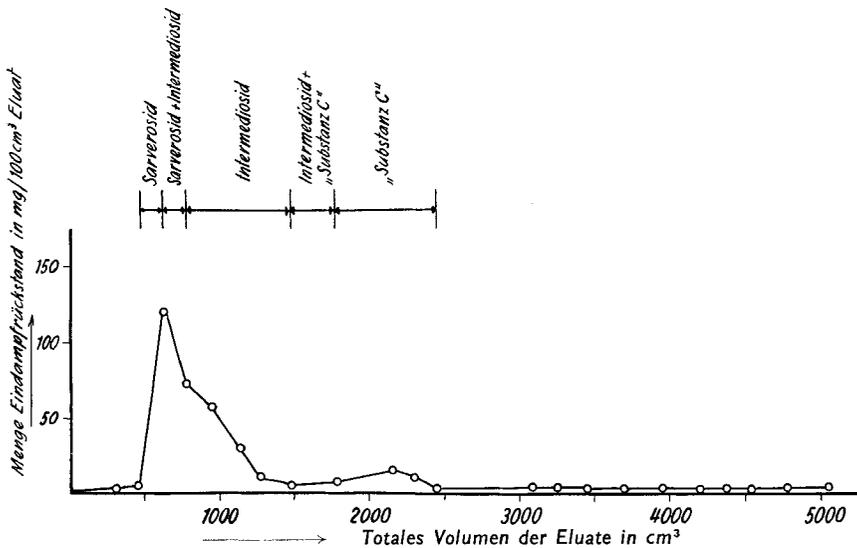


Fig. 7.

Präparative Verteilungschromatographie von 615 mg Kristallgemisch (Vgl. auch Tab. 4 im Exp. Teil).

Die zuletzt eluierten Fraktionen der Verteilungschromatographie zeigten im Papierchromatogramm nur den C-Fleck, doch liessen sich keine Kristalle daraus isolieren.

Der Stoff, der im Papierchromatogramm den C-Fleck lieferte, war aber besonders in den späteren, amorphen Fraktionen der oben genannten ersten Chromatographie an Al_2O_3 angereichert, die im

Papierchromatogramm nur diesen C-Fleck gaben. Da es auch aus diesem Material nicht gelang, Kristalle zu erhalten, und da es eine stark positive *Keller-Kiliani*-Reaktion zeigte, wurde ein Teil davon (100 mg) einer milden sauren Hydrolyse unterworfen. Es resultierte ein Gemisch von Geninen (61 mg) und ein farbloser Zuckersirup (17 mg nach Destillation) von $[\alpha]_D^{23} = +23,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,075$ in Wasser). Letzterer zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 23 in Fig. 6) eine Laufstrecke, wie sie den andern natürlichen 2-Desoxy-hexamethylose-3-methyläthern (D-Cymarose, D-Diginose, D-Sarmentose und L-Oleandrose) entsprach⁹⁾, doch konnte auch nach Impfen mit diesen vier Zuckern keine Kristallisation erzielt werden. Weitere Identifizierungsversuche mussten wegen Materialmangel unterbleiben. Aus dem Genin-Gemisch konnten teils durch direkte Kristallisation, teils nach Chromatographie an Al_2O_3 14 mg krist. Sarverogenin sowie 4 mg schwerer eluierbare Kristalle (Nr. OS. 379) vom Smp. 226–232° isoliert werden. Letztere gaben im Papierchromatogramm (Nr. 17 in Fig. 4 und 5) anfänglich nur einen Flecken; nach ca. 1 Jahr zeigte das Präparat noch einen schwächern, langsamer laufenden Flecken. Der Hauptfleck wurde im Papierchromatogramm mit Subst. C, Caudogenin, 11-Dehydro-sarmentogenin (= Desarogenin), Ambostrosid, Inertogenin und Leptogenin verglichen und war deutlich davon verschieden. Er zeigte eine Laufstrecke, die nur wenig grösser war als diejenige von Quilengenin¹⁰⁾ und die zwischen derjenigen von Arriagosid¹¹⁾ und Wallosid¹¹⁾ lag. Dieses Resultat spricht dafür, dass der C-Fleck wahrscheinlich von zwei Substanzen verursacht wurde. Eine davon dürfte ein leicht spaltbares Glykosid des Sarverogenins mit einem 2-Desoxyzucker gewesen sein.

Trennung des Chloroformextrakts. Dieser Extrakt zeigte im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 2 und 3) zwei Flecke (B und D), die Intermediosid und Panstrosid entsprachen. Durch Chromatographie an Al_2O_3 liessen sich diese zwei Glykoside auch in reiner krist. Form fassen. Die Mutterlauge des Intermediosids lieferte noch etwas unscharf schmelzende Kristalle, die, wie oben erwähnt, für die Verteilungschromatographie benützt wurden.

Untersuchung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts. Dieses Material gab im Papierchromatogramm (Nr. 9 in Fig. 2) zwei Flecke (D und E), von denen der erstere Panstrosid entsprach. Chromatographie der Hauptmenge an Al_2O_3 lieferte dementsprechend zunächst etwas krist. Panstrosid. Aus den späteren Fraktionen, die im Papierchromatogramm nur den E-Fleck zeigten, konnten bisher keine Kristalle erhalten werden.

⁹⁾ Diese vier Zucker zeigen in den meisten Systemen sehr ähnliche Laufstrecken, nur D-Diginose bewegt sich wenig aber merklich langsamer.

¹⁰⁾ J. v. Euv, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1493 (1954).

¹¹⁾ H. Hegedüs & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1133 (1955).

Resultat. Die Samen lieferten in reiner Form insgesamt 507 mg (0,39%) Sarverosid, 535 mg (0,41%) Intermediosid und 625 mg (0,48%) Panstrosid. Der wirkliche Gehalt an Sarverosid und Intermediosid dürfte merklich höher (fast doppelt so hoch) sein, da nicht alle Fraktionen der Verteilungschromatographie unterworfen wurden und da die Trennung dieser zwei Glykoside verlustreich ist. Ausserdem enthielten die Samen noch mindestens zwei weitere digitaloide Lactone, die in den Papierchromatogrammen den C-Fleck und den E-Fleck hervorriefen, die aber bisher nicht in Kristallen isolierbar waren. Das Resultat steht in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von *Rothrock* u. Mitarb.³⁾, wonach die Glykoside von *S. congoensis* sich vorwiegend von Sarverogenin ableiten.

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 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° mit Einwaage im Schweinchen. Extraktion der Samen^{a)}, Adsorptionschromatographie nach dem Durchlaufverfahren^{b)} an alkalifreiem Al_2O_3 ^{c)}, Papierchromatographie der Glykoside und Aglykone^{d)}, der Zucker^{e)}, Ausführung der Tüpfelprobe mit *Raymond*^{a)}-Reagens und *Keller-Kiliani*-Reaktion^{f)} nach früheren Angaben. Für die verwendeten Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Äther, Alk = Äthanol, AlAc = Äthylacetat, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n. Butanol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Pe = Petroläther.

Extraktion der Samen (ausgeführt im September 1952). Die Samen zeigten im Mittel folgende Maße: Länge 15,0 mm, Breite 2,5 mm, Dicke 1,07 mm, Durchschnittsgewicht 25,6 mg. Oberfläche hellbraun, dicht mit sehr kurzen silberglänzenden Haaren besetzt.

130 g Samen wurden nach früherer Vorschrift^{a)} extrahiert und gaben 39,6 g (30,4%) Pe-Extrakt (fettes Öl, verworfen), 2,60 g (2,0%) rohen Ae-Extrakt, 2,55 g (1,9%) Chf-Extrakt und 0,45 g (0,34%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Die verbliebene wässrige Phase wurde bei pH = 6 im Vakuum zum Sirup eingedampft, dieser mit 20 cm³ Me verflüssigt und mit 150 cm³ abs. Alk versetzt, wobei ein Niederschlag ausfiel. Nach 2 Std. wurde die klare Lösung abgossen und der Niederschlag nochmals aus 10 cm³ Me mit 80 cm³ abs. Alk umgefällt. Die vereinigten klaren Lösungen wurden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand gab in Dosen bis 5 mg mit *Raymond*-Reagens keine Blaufärbung, er zeigte auch keinen bitteren Geschmack und wurde verworfen.

Trennung des Ätherextrakts. Die 2,60 g roher Ae-Extrakt gaben bei der Verteilung zwischen 80-proz. Me und Pe¹²⁾ 1,95 g (1,5% des Samengewichts) gereinigten Ae-

¹²⁾ O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **35**, 673 (1952).

^{a)} J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

^{b)} T. Reichstein & C. W. Shoppee, *Disc. Transact. Faraday Soc.* **7**, 305 (1949).

^{c)} Ohne Anwendung von Säure bereitet nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, *Helv.* **27**, 1292, Fussnote 2 (1944), aber nur bei 180—185° reaktiviert.

^{d)} O. Schindler & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 108 (1951).

^{e)} A. Jeanes, C. S. Wise & R. J. Dimler, *Anal. Chemistry* **23**, 415 (1951); vgl. auch O. Lüderitz & O. Westphal, *Z. Naturforsch.* **7 b**, 548 (1952), Entwicklung mit 3,3-Dianisobis-4,4'-(3,5-diphenyl)-tetrazolium-chlorid; S. J. Mader & R. R. Buck, *Anal. Chemistry* **24**, 666 (1952).

^{f)} J. v. Euw & T. Reichstein, *Helv.* **31**, 883 (1948).

⁸⁾ I. E. Bush & D. A. H. Taylor, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952).

Extrakt. Dieser gab im Papierchromatogramm (Nr. 2 in Fig. 2) drei Flecke (A, B und C). 1,93 g (entspr. 128,7 g Samen) wurden an 58 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 200 cm^3 der in Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel.

Tabelle 1.

Chromatographie von 1,93 g gereinigtem Äther-Extrakt an Al_2O_3 .

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Me-Ae
1	Be-Chf-(50:50)	40	A	amorph
2-5	Be-Chf-(50:50)	397	A	114–123°, Nadeln
6-10	Be-Chf-(50:50)	131	A + B	110–124°, Nadeln
11-17	Be-Chf-(20:80)	625	A + B	113–127°, Blättchen
18-22	Chf	328	C	amorph
23-25	Chf-Me-(99:1)	127	C	amorph
26-27	Chf-Me-(98:2)	30	C	amorph
28-29	Chf-Me-(96:4)	32	C	amorph
30-31	Chf-Me-(92:8)	29	C	amorph
32	Chf-Me-(85:15)	26		amorph
33	AlAc-Chf-Me-(1:1:1)	17		amorph

Die Fraktionen 2–10 gaben aus Me-Ae 402 mg rohes Sarverosid. Umkristallisieren aus Me lieferte 309 mg reines Sarverosid in Nadeln, Smp. 122–126°, nach Papierchromatogramm (Nr. 1 in Fig. 1) einheitlich. Die vereinigten Mutterlaugen gaben noch 180 mg Kristallgemische von wechselndem Smp. zwischen 110–130°, die im Papierchromatogramm die Flecken A und B zeigten. Sie dienten zur Verteilungschromatographie (siehe unten).

Die Fraktionen 11–17 gaben aus Me-Ae 555 mg Kristallgemisch, Blättchen, Smp. 113–127°. Umkristallisieren aus Me-Ae lieferte Kristalle vom Smp. 123–130° (letzte Reste bis 173°). Diese Kristalle gaben im Papierchromatogramm 2 Flecke (A und B). 388 mg hiervon wurden nochamls an 19,4 g Al_2O_3 chromatographiert. Dabei wurden 251 mg ähnliche Kristalle erhalten, die im Papierchromatogramm wieder zwei Flecke (A und B) gaben. Sie dienten für die Verteilungschromatographie.

Die Fraktionen 18–33 blieben amorph. Von diesen zeigten die Fr. 18–25 im Papierchromatogramm den C-Fleck am ausgeprägtesten. Dieses Material gab stark positive (blaue) *Keller-Kiliani*-Reaktion und diente für die Hydrolyse (siehe unten).

Trennung des Chloroformextrakts. Dieses Material gab im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 2 und 3) zwei Flecke (B und D). 2,57 g Material (entspr. 128,9 g Samen) wurden an 76 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 260 cm^3 der in Tab. 2 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–4 gaben aus Me-Ae 431 mg rohes Intermediosid. Umkristallisieren aus Me-Ae gab 372 mg reines Intermediosid, Klötzchen, Smp. 205–208°. Dieses gab im Papierchromatogramm nur einen Fleck (B). Die vereinigten Mutterlaugen gaben noch 127 mg Kristalle vom Smp. 130–140°, die zur Verteilungschromatographie (siehe unten) verwendet wurden.

Die Fraktionen 5–6 gaben aus Me-Ae 100 mg Kristallgemisch, Smp. 143–154° (letzte Reste bis 176°), die ebenfalls zur Verteilungschromatographie verwendet wurden.

Die Fraktionen 7–13 gaben aus Me-Ae 617 mg rohes Panstrosid Smp. 220–232° und 226–233°. Fraktion 14 gab aus Me-Ae noch 10 mg rohes Panstrosid. Umkristalli-

sieren der Kristalle von Fr. 7—14 aus AlAc-Me-(1:1) durch Einengen und Zusatz von Ae gab 494 mg reines Panstrosid in farblosen Prismen, Smp. 238—243°. Es zeigte im Papierchromatogramm nur einen Fleck, entspr. D.

Die Fraktionen 15—29 gaben keine Kristalle.

Tabelle 2.

Chromatographie von 2,57 g Chf-Extr. an Al_2O_3 .

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Me-Ae
1—4	Be-Chf-(20:80)	821	B	188—198°, Prismen
5—6	Be-Chf-(20:80)	134	B	143—154° (Rest bis 176°) Blättchen
7—12	Chf	1031	D	220—232°, Körner
13	Chf-Me-(99:1)	269	D	226—233°, Körner
14	Chf-Me-(99:1)	122	D	Krist.
15—16	Chf-Me-(99:1)	44	D	amorph
17—19	Chf-Me-(98:2)	63	D	amorph
20—22	Chf-Me-(96:4)	63	D	amorph
23—26	Chf-Me-(92:8)	84		amorph
27—28	Chf-Me-(85:15)	10		amorph
29	AlAc-Chf-Me-(1:1:1)	9		amorph

Tabelle 3.

Chromatographie von 0,38 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. an Al_2O_3 .

Fraktions-Nr.	Eluierungsmittel	Eindampfrückstand			
		Menge in mg	Papierchromatogramm	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Me-Ae	Raymond-Reaktion
1—3	Be-Chf-(20:80)	7		amorph	—
4—5	Chf	0,5		amorph	—
6—7	Chf-Me-(99:1)	2		amorph	+
8	Chf-Me-(98:2)	22	D + E	219—226°, Körner	+
9—15	Chf-Me-(98:2)	118	E	amorph	+
16—20	Chf-Me-(96:4)	49	E	amorph	+
21—23	Chf-Me-(92:8)	13	E	amorph	+
24—26	Chf-Me-(85:15)	17	E	amorph	+
27	AlAc-Chf-Me-(1:1:1)	6		amorph	+

Trennung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts. Dieses Material gab im Papierchromatogramm (Nr. 9 in Fig. 3) zwei Flecke (D und E). 0,380 g (entspr. 109 g Samen) wurden an 11,4 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 40 cm³ der in Tab. 3 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktion 8 gab aus Me-Ae 8 mg rohes Panstrosid, Smp. 219—226°, Mischprobe ebenso; im Papierchromatogramm nur D-Fleck.

Aus den anderen Fraktionen konnten bisher keine Kristalle erhalten werden.

Trennung der Kristallgemische aus Ae- und Chf-Extrakt durch Verteilungschromatographie. Vereintigt wurde das folgende Material:

- 23 mg Kristallgemische (aus Mutterlauge vom Umkristallisieren der Rohkristalle) aus Ae-Extrakt, Fr. 2–10, Tab. 1,
 182 mg Kristallgemische, Smp. 110–130° aus Ae-Extrakt, Fr. 11–17, Tab. 1,
 25 mg Kristallgemische, Smp. 123–190° aus Ae-Extrakt, Fr. 16–18, Tab. 1,
 251 mg regeneriertes Kristallgemisch, Smp. 120–190° aus Versuch zur Trennung von Intermediosid und Sarverosid an Al_2O_3 (aus Ae-Extrakt),
 127 mg zweites Kristallisat, Smp. 130–140° aus Chf-Extrakt, Fr. 2–4, Tab. 2.

Totalgewicht nach Zusammenspülen 618 mg.

Die Bereitung der Säule und die Ausführung der Verteilungschromatographie geschah genau nach früheren Angaben¹³⁾ mit folgenden Abänderungen: 300 g gereinigtes Kieselgur (Hyflo-Super Cel)¹³⁾ wurden mit 300 cm³ einer Mischung von 260 cm³ Wasser und 65 cm³ Propylenglykol getränkt in Be aufgeschwemmt (2 Std. geschüttelt) in eine Säule Nr. 2¹³⁾ eingefüllt.

Vom genannten Kristallgemisch (618 mg) wurden 615 mg (entspr. 130 g Samen) in Dioxan gelöst und die Lösung im Vakuum rasch eingedampft. Der amorphe Schaum wurde in 20 cm³ An gelöst mit 10 g Kieselgur, das mit 10 g Wasser-Propylenglykol-(1:4) getränkt war, vermischt, im Vakuum unter Schütteln vom An befreit und auf die Säule aufgetragen. Dann wurde mit Be, das mit obiger Propylenglykol-Wasser-Mischung gesättigt war, chromatographiert. Durchflussgeschwindigkeit ca. 18 cm³ pro Std. Es wurden die in Tab. 4 genannten Fraktionen aufgefangen. Der Eindampfrückstand jeder Fraktion wurde zur Entfernung von Propylenglykol ca. 15 Min. bei 0,02 Torr und 60° getrocknet.

Tabelle 4.

Verteilungschromatographie von 615 mg Kristallgemisch aus Ae- und Chf-Extrakt.

Fraktions-Nr.	Eluat Volumen in cm ³	Eindampfrückstand			
		Gewicht in mg	Papierchromatogramm	Raymond-Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1-2	470	17		–	amorph
3	180	215	A	+	128–135°, Nadeln
4	150	110	A+B	+	126–132°
5-8	640	175	B	+	196–199°
9	290	23	B+C	+	amorph
10-12	680	73	C	+	amorph
13-22	2565	51		+	amorph

Fraktion 3 gab aus Me-Ae 198 mg rohes Sarverosid, Smp. 128–135°. Es wurde in An gelöst, filtriert, mit Me versetzt und durch Einengen kristallisiert. 165 mg reines Sarverosid in langen stumpfen Nadeln, Smp. 130–137°.

Fraktion 4 war ein Gemisch von Sarverosid und Intermediosid, das nicht getrennt wurde.

Die Fraktionen 5–8 gaben aus An-Ae rohes Intermediosid. Umkristallisieren aus An-Ae gab 104 mg reines Intermediosid, Smp. 197–203°.

Die weiteren Fraktionen waren amorph und zeigten im Papierchromatogramm den C-Fleck (bei Fr. 9 neben B).

Verteilung von Sarverosid und Intermediosid zwischen Propylenglykol-Wasser-(1:4) und Benzol. 51 mg Sarverosid in 25 cm³ Propylenglykol-Wasser-(1:4) wurden mit 50 cm³ Be 10 Minuten energisch geschüttelt und anschliessend

¹³⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

24 Std. stehengelassen. Die klar zentrifugierten Schichten wurden getrennt, die Benzolschicht über wenig Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde 30' bei 60° und 0,01 Torr getrocknet, er wog dann 34 mg. Verteilungsverhältnis Be:Propylen-glykol-Wasser-(1:4) somit 17:17 = ca. 1:1.

50 mg Intermediosid wurden gleich behandelt und lieferten 29 mg Rückstand. Verteilungsverhältnis Be:Propylenglykol-Wasser-(1:4) somit 14,5:21 = ca. 0,69:1.

Saure Hydrolyse der Fraktionen 18–25, Tab. 1, aus Ätherextrakt. Von den vereinigten Fraktionen 18–25, Tab. 1, aus Ae-Extrakt (455 mg), die im Papierchromatogramm den C-Fleck besonders deutlich zeigten, wurden 100 mg in 10 cm³ Me mit 10 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Die genau wie in analogen Fällen durchgeführte Aufarbeitung¹⁴⁾ gab 61 mg Chf-Extrakt (rohes Geningemisch) und 17 mg farblosen, bei 0,01 Torr und 105° destillierten Zuckersirup, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +23,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,075$ in Wasser nach 18 Std.)¹⁵⁾. Letzterer gab im Papierchromatogramm (Nr. 23 in Fig. 6) nur einen Fleck, doch gelang eine Differenzierung gegenüber den 4 bekannten natürlichen 2-Desoxy-hexamethylose-3-methyläthern nicht. Auch nach Impfen mit diesen 4 Zuckern wurden keine Kristalle erhalten. Die Einheitlichkeit ist daher sehr unsicher.

Die 61 mg Chf-Extrakt (Geningemisch) gaben aus Me-Ae 9 mg Sarverogenin. Smp. 229–232°, Mischprobe ebenso. Die Mutterlauge (52 mg) wurde an 1,8 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 10 cm³ der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Tabelle 5.

Chromatographie von 52 mg Geningemisch an Al_2O_3 .

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Smp.
1–3	Be-Chf-(80:20)	1	amorph
4	Be-Chf-(20:80)	1	amorph
5–6	Be-Chf-(20:80)	1	222–224°
7–10	Chf	14	225–230°
11–13	Chf	3	amorph
14	Chf-Me-(99:1)	21	225–238°, Körner
15–16	Chf-Me-(99:1)	2	amorph
17–18	Chf-Me-(98:2)	0,5	amorph

Die Fraktionen 5–10 gaben aus Me-Ae 5 mg Sarverogenin, Smp. 222–224°, Mischprobe ebenso. Sie wurden zusammen mit den oben genannten 9 mg aus Me-Ae umkristallisiert und zeigten Smp. 224–233°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +49,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,6658$ in Me).

Die Fraktion 14 gab aus Me-Ae 5 mg farblose Körner, Smp. 225–238°. Nach Umkristallisieren wurden 4 mg Nr. OS. 379 erhalten, Smp. 226–232°, $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +22,2^\circ \pm 6^\circ$ ($c = 0,2295$ in Me).

2,27 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{23} = +0,051^\circ \pm 0,02^\circ$

Im Papierchromatogramm (Nr. 17 in Fig. 4 und 5) wandert Nr. OS. 379 viel langsamer als Sarverogenin, Inertogenin und Leptogenin, und merklich langsamer als Pantrosid (8,2 cm gegen 11,2 cm in Formamid: Chf nach 24 Std.), jedoch etwas schneller als Quilengenin (6,2 cm gegen 3,2 cm). Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : gelborange (0'), rotorange mit Violettstich (12'), violett (50'), hellviolett (105'), verblasst, Spur violett

¹⁴⁾ S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. **32**, 939 (1949).

¹⁵⁾ Die Lösung war in frischem Zustand leicht trüb.

(135'). Mit konz. H_2SO_4 : gelborange (0'), orange (12'), graubraun (20'), graubraun mit Violettstich (105'), verblasst, Spur violett (135').

Identifizierung der isolierten Stoffe. *Sarverosid* aus *S. congoensis*. Das durch Verteilungschromatographie (Tab. 4) erhaltene Material gab aus Me farblose, stumpfe Nadeln, Smp. 130–137°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +11,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2939$ in An).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,57 H 7,97%

Die Mischprobe mit authentischem *Sarverosid* aus *S. courmontii* schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 sowie methanolischer NaOH waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Fig. 2).

Intermediosid aus *S. congoensis*. Das aus dem Chf-Extr. (Tab. 2) erhaltene Intermediosid wurde aus An-Ae umkristallisiert. Farblose Blättchen, Smp. 205–209°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +14,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,3587$ in An).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{10}$ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,92 H 7,83%

Authentisches Intermediosid und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Fig. 2).

Panstrosid aus *S. congoensis*. Das aus dem Chf-Extr. (Tab. 2) erhaltene Material wurde aus Me-Ae umkristallisiert. Farblose Körner, Smp. 239–243°, $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +25,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9729$ in Me).

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{11}$ (584,65) Ber. C 62,05 H 7,64% Gef. C 62,10 H 7,60%

Authentisches *Panstrosid* aus *S. sarmentosus* sowie die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Fig. 3).

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Strophanthus congoensis* *Franch.* liessen sich nach Einwirkung der darin enthaltenen Fermente die drei folgenden krist. Glykoside isolieren: *Sarverosid* (0,39%), *Intermediosid* (0,41%) und *Panstrosid* (0,48%). Der wirkliche Gehalt an *Sarverosid* und *Intermediosid* ist merklich höher (ca. doppelt so hoch), da die Trennung dieser zwei Glykoside verlustreich war. Ausserdem wurden in den Extrakten durch Papierchromatographie zwei Stoffe (C und E) nachgewiesen, die positive *Kedde*-Reaktion liefern, die aber bisher nicht in Kristallen isoliert werden konnten. Ein Konzentrat von C gab nach milder saurer Hydrolyse neben einem 2-Desoxyzucker ein Geningemisch, aus dem sich *Sarverogenin* sowie wenig eines weitem krist. Stoffes (Nr. OS. 379) isolieren liessen. Letzterer konnte noch nicht identifiziert werden.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.