

77. Die Glykoside der Jutesamen *Corchorus capsularis* L. und *C. olitorius* L. Identifizierung von Corchorin, Corchorgenin und Corchsularin mit Strophanthidin.¹⁾

Glykoside und Aglykone. 174. Mitteilung²⁾

von N. K. Sen, J. K. Chakrabarti, W. Kreis, Ch. Tamm und T. Reichstein.

(9. III. 57.)

Die Jutepflanzen *Corchorus capsularis* L. und *C. olitorius* L. (Tiliaceae) sind die vom ökonomischen Standpunkt aus wichtigsten Vertreter der Gattung *Corchorus*. Sie werden in tropischen Gegenden, vorwiegend in Indien und Pakistan (auch in Ägypten) kultiviert; die Bastfasern des Stengels dienen zur Gewinnung der Jute. Blätter und Samen enthalten Bitterstoffe³⁾ mit digitalisartiger Wirkung und werden auch medizinisch verwendet⁴⁾. Der erste aus solchem Material in Kristallen isolierte Bitterstoff scheint das Capsularin zu sein, das *Saha & Choudhury*⁵⁾ aus den Blättern von *C. capsularis* gewannen. Aus den Samen dieser Pflanze isolierte *Sen*⁶⁾ das krist. Corchorin und das Corchoritin⁷⁾. *Chakrabarti & Sen*⁸⁾ gewannen aus den Samen von *C. olitorius* Corchorgenin. Nach *Soliman & Saleh*⁹⁾ ist Corchorin (aus *C. capsularis* und aus *C. olitorius*) identisch mit Strophanthidin. Derselben Ansicht sind *Choudry & Dutta*¹⁰⁾. Ein krist. Genin, das scheinbar andere Eigenschaften besass, erhielten *Karrer & Banerjea*¹¹⁾ aus den Samen von *C. capsularis* und nannten es Corchortoxin. Sie vermuteten, dass es mit Strophanthidin isomer sei. *Khalique & Ahmed*¹²⁾ erhielten aus Jutesamen der beiden Arten (in praktisch gleicher Ausbeute) das krist. Corchsularin, das als Glykosid angesehen wurde. *Moslemuddin & Ahmed*¹³⁾ beschrieben die Isolierung von Corchorin ebenfalls aus beiden Arten.

¹⁾ Auszug aus Diss. W. Kreis, Basel 1957.

²⁾ 173. Mitteilung, vgl. A. Katz, Helv. **40**, 487 (1957).

³⁾ Ältere Literatur siehe bei C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, II, p. 753, 2. Aufl. (Jena 1931); *Sen*⁴⁾, *Chakrabarti & Sen*⁸⁾ sowie *Khalique & Ahmed*¹¹⁾. Nach Wehmer sind solche Bitterstoffe auch in anderen tropischen *Corchorus*-Arten enthalten.

⁴⁾ N. K. Sen & N. N. Das, The Indian Journ. of Physiol. and Allied Sci. **2**, 1 (1948).

⁵⁾ H. Saha & K. N. Choudhury, J. chem. Soc. **121**, 1044 (1922).

⁶⁾ N. K. Sen, J. Indian Chem. Soc. **7**, 83 (1930); vgl. auch daselbst **4**, 205 (1927); **5**, 759 (1928).

⁷⁾ N. K. Sen, J. Indian chem. Soc. **8**, 651 (1931); vgl. auch daselbst **7**, 905 (1930).

⁸⁾ J. K. Chakrabarti & N. K. Sen, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2390 (1954).

⁹⁾ G. Soliman & W. Saleh, J. chem. Soc. **1950**, 2198.

¹⁰⁾ D. N. Choudry & P. C. Dutta, J. Indian chem. Soc. **28**, 167 (1951).

¹¹⁾ P. Karrer & P. Banerjea, Helv. **32**, 2385 (1949); vgl. Bemerkung¹⁵⁾.

¹²⁾ M. A. Khalique & Mofizud-Din Ahmed, J. org. Chemistry **19**, 1523 (1954).

¹³⁾ M. Moslemuddin & Mofizud-Din Ahmed, J. Indian chem. Soc. **32**, 577 (1955).

Tabelle 1¹⁴⁾.
Smp., Drehungen und Analysenwerte der aus *Corechorus capsularis* (C. c.) und *C. oilitorius* (C. o.) in Kristallen erhaltenen Bitterstoffe nach Angaben der Literatur.

Stoff	Smp.	[α] _D	Analysenwerte in %		Lit.
			Trocknung	C H	
Capsularin	C. c. 175—176°	- 23,6° Alk	110—112°	61,72 8,68	5)
Corechorin	C. c. 174—175°	+ 33,4° Alk	Lufttr.	61,72 8,6	6)
Corechorin	C. c. 175—177°	+ 42,5° Me		68,3 8,1	9)
Corechorin	C. o. 175—177°/235°	+ 40,8° Me		68,3 7,9	
Corechorin	C. c. und 177—178°	+ 32,9°		64,36 7,38	12)
Corechorin	C. o.	—		—	10)
Corechoritin	C. c. 177—178°	- 35,1° Alk	110° P ₂ O ₅	68,77 8,94	7)
Corehoyenin	C. c. 218—220°	+ 90° Alk	(?)	68,03 8,15	8)
Corehortoxin	C. o. 227° ¹⁵⁾	+ 67,9° Alk	Trocken	68,25 7,90	11)
Corehsularin	C. c. 247° ¹⁵⁾	+ 49,0° Me	80°	68,64 9,95	12)
Corehsularin	C. c. 158°				
Corehsularin	C. o. 141—142°				
Strophanthidin	136—138°/ 177—178°/ 220—230° ¹⁶⁾	+ 44,0° Me ¹⁷⁾	C ₂₃ H ₃₂ O ₆ + 2 H ₂ O	62,71 8,24	Ber. Werte
Strophanthidin		+ 40,8° Alk ¹⁸⁾	C ₂₃ H ₃₂ O ₆ + H ₂ O	65,38 8,11	Ber. Werte
Strophanthidin			C ₂₃ H ₃₂ O ₆	68,29 7,97	Ber. Werte
Corechorosid A	C. c. und 188—190°	+ 11° Me	Trocken	65,2 8,1	19)
Corechorosid A	C. o.				
Corechorosid B	C. c. und 222—224°	- 68°	Trocken	66,7 8,6	19)
Corechorosid B	C. o.				

¹⁴⁾ Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Chf = Chloroform und Me = Methanol. ¹⁵⁾ Krist. aus Äthylacetat, vgl. Fussnote¹⁶⁾. ¹⁶⁾ Der Smp. des Strophanthidins ist stark verschieden, je nachdem aus was für einem Lösungsmittel umkristallisiert wurde und unter welchen Bedingungen (Kapillare oder Kofler-Block) er bestimmt wurde. ¹⁷⁾ A. Windaus & L. Hermanns, Ber. deutsch. chem. Ges. **48**, 979 (1915). ¹⁸⁾ T. Reichstein & H. Rosenmund, Pharmac. Acta Helv. **15**, 150 (1940). ¹⁹⁾ M. Fréresjacque & M. Durgent, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **238**, 507 (1954).

In letzter Zeit untersuchten *Frèrejacque & Durgeat*¹⁹⁾ die Samen von *C. capsularis* und *C. olitorius*. Beide gaben gleiche Resultate. Die ursprünglichen Glykoside waren sehr wasserlöslich und kristallisierten nicht. Nach fermentativem Abbau mit dem Hepatopränkreaussaft der Weinbergschnecke wurden zwei krist. Monoglykoside erhalten, die als Corchorosid A (Hauptprodukt) und Corchorosid B (Nebenprodukt) bezeichnet wurden. Corchorosid A liess sich hydrolytisch äusserst leicht in Strophanthidin und einen Zucker spalten, der nicht identifiziert wurde.

Tab. 1 gibt die der Literatur entnommenen Daten für die bisher aus *C. capsularis* und *C. olitorius* in Kristallen isolierten Bitterstoffe.

Wir haben festgestellt, dass die Befunde von *Soliman & Saleh*⁹⁾ richtig sind. Corchorin ist in der Tat identisch mit Strophanthidin. Das gilt sowohl für ein Präparat von *Sen* wie für eines von *Ahmed*. Ferner konnten wir feststellen, dass es sich auch beim Corchorgenin und beim Corchsularin um reines Strophanthidin handelt. In Tab. 2 sind die Smp. und Drehungen der 4 Präparate (unter identischen Bedingungen bestimmt) zusammengestellt und mit den Werten von Strophanthidin verglichen.

Tabelle 2.

Smp. und Drehungen von 4 krist. Präparaten aus *Corchorus*-Samen.

Präparat	Smp. korr. auf <i>Kofler</i> -Block ¹⁶⁾ 20)	$[\alpha]_D$ in Methanol
Corchorin (<i>Sen</i>)	138—141°	+ 41,9° ± 1°
Corchorin (<i>Ahmed</i>)	138—142°	nicht bestimmt
Corchorgenin (<i>Sen</i>)	137—140°	+ 44,7° ± 1,5°
Corchsularin (<i>Ahmed</i>)	138—142°	+ 42,8° ± 1,5°
Strophanthidin aus <i>Strophanthus</i> kombé	138—142°	+ 43,1° ± 2°

Die Mischproben aller vier Präparate mit Strophanthidin schmolzen gleich. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren identisch, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm in zwei Systemen (Fig. 1 und 2).

Es ist durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass auch noch andere der früher beschriebenen krist. Bitterstoffe aus Jute-

²⁰⁾ Hier wurde nur der erste Smp. angegeben, da es mehr oder weniger Zufall ist, ob die Präparate bei weiterem Erwärmen erstarren. Der zweite Smp. ist auch von Zersetzung begleitet. Kristallisation aus Äthylacetat gibt die hochschmelzende Form¹⁶⁾.

samen mit Strophanthidin identisch waren²¹⁾. Dies gilt möglicherweise auch für Corchortoxin²²⁾.

Von den verschiedenen kristallisierten Bitterstoffen, die bisher aus Jute-Samen isoliert worden waren, stellen daher einzig die Corchoroside A und B sicher Glykoside dar. Die Tatsache, dass so oft Strophanthidin isoliert wurde, ist leicht erklärlich, da die Glykoside der Jute-Samen schon mit sehr verdünnten Säuren hydrolysierbar sind¹⁹⁾, so dass Strophanthidin äusserst leicht abgespalten wird, wenn bei der Aufarbeitung auch in nur leicht saurem Milieu erwärmt wird. Dies scheint offenbar meistens geschehen zu sein. Ausserdem wird Strophanthidin ohne direkten Vergleich leicht verkannt, da es je nach Vorbehandlung sehr verschiedene Smp.¹⁶⁾²³⁾ zeigt und nicht ganz leicht völlig zu trocknen ist, so dass es bei der Analyse oft viel zu tiefe C-Werte liefert.

²¹⁾ Eine sichere Entscheidung konnten wir nicht treffen, da von den anderen Präparaten kein Vergleichsmaterial zur Verfügung stand.

²²⁾ Beim Corchortoxin handelt es sich um ein von *Sen* isoliertes Präparat, das von *Karrer & Banerjea*¹⁴⁾ mehrmals aus Äthylacetat umkristallisiert wurde. Die Differenzierung von Strophanthidin scheint uns nicht überzeugend. Die Bruttoformel war dieselbe, der Smp.²³⁾¹⁶⁾ und die biologische Wirksamkeit an der Katze waren praktisch gleich. Auch die Smp. für 3 verschiedene Derivate lagen in vergleichbaren Bereichen (vgl. Tab. 3)²⁴⁾.

Tabelle 3.

Vergleich der biologischen Wirksamkeit und der Smp. von Derivaten des Corchortoxins und des Strophanthidins.

Stoff	Letale Dosis, Hatcher-Test, Katze, in mg/kg	O-Acetyl-Derivat Smp.	Iso-Verbindung Smp.	Tetrahydro-Derivate Smp.
Corchortoxin	0,39 (Mittel von 6 Tieren)	240 ⁰	248 ⁰	182 ⁰
Strophanthidin	0,325 ± 0,0232 ²⁵⁾	246—248 ⁰¹⁸⁾	243 ⁰ (Zers.) ²⁶⁾	160—163 ⁰²⁷⁾ 172—175 ⁰ / 195 ⁰²⁸⁾

Lediglich die spez. Drehung von Corchortoxin war ca. 25⁰ höher als diejenige von Strophanthidin (vgl. Tab. 1). Es ist aber bekannt, dass sich gerade bei Drehungsbestimmungen relativ oft grobe Fehler einschleichen können. Eine Entscheidung in positivem oder negativem Sinne könnte vermutlich durch kristallographische Ausmessung einer aus Äthylacetat umkristallisierten Probe von Strophanthidin erbracht werden, da *Karrer & Banerjea* entsprechende ausführliche Angaben über Corchortoxin gegeben haben.

²³⁾ Strophanthidin liefert beim Umkristallisieren aus Äthylacetat die hochschmelzende Form. Schmilzt auf *Kofler*-Block bei ca. 140⁰ nur teilweise, dann völliges Erstarren und definitiver Smp. 235—242⁰ (Zers.).

²⁴⁾ Es handelt sich teilweise um Stoffe die unter Zersetzung schmelzen, deren Smp. je nach der Bestimmungsart und nach der Art des vorherigen Umkristallisierens merklich verschieden ist. Für die 3 Derivate des Corchortoxins sind leider keine Drehungen angegeben.

²⁵⁾ *K. K. Chen*, Ann. Rev. Physiol. **7**, 677 (1945).

²⁶⁾ *F. Feist*, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 2069 (1900).

²⁷⁾ *W. A. Jacobs*, J. biol. Chemistry **88**, 519 (1930).

²⁸⁾ *W. A. Jacobs & N. M. Bigelow*, J. biol. Chemistry **99**, 521 (1932).

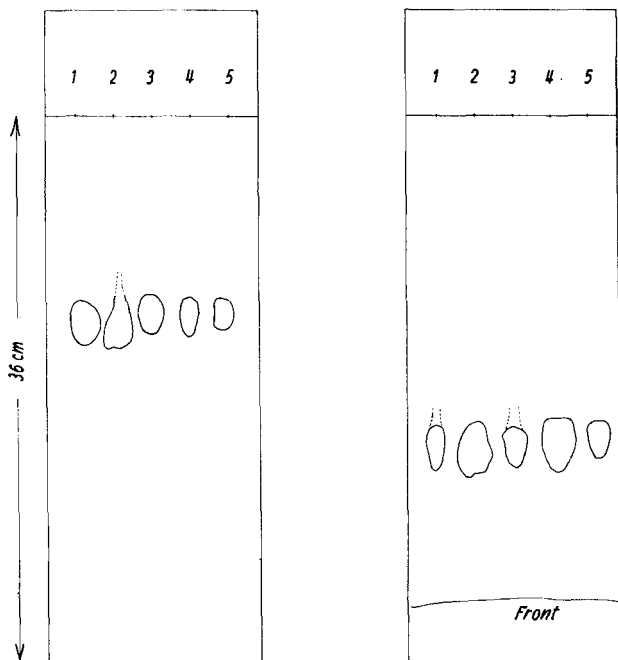


Fig. 1. System Formamid: Chloroform 20°, ca. 15 Std. (Front abgetropft). Fig. 2. System Wasser: Toluol-Butanol-(4:1) 20°, ca. 4 Std.

1. = 0,200 mg Corchorin (Präp. *Sen*)
2. = 0,050 mg Corchorin (Präp. *Ahmed*)
3. = 0,100 mg Corchorgenin (Präp. *Sen*)
4. = 0,100 mg Corchsularin (Präp. *Ahmed*)
5. = 0,050 mg Strophanthidin aus *Strophanthus kombé*

Wir danken Herrn Dr. *M. Ahmed*, Dacca University, Ramna, Dacca, East Pakistan, auch hier bestens für die krist. Originalpräparate von Corchorin und Corchsularin, die er uns freundlicherweise zur Verfügung stellte.

Forensic Science Laboratory, Chemistry Building,
 Medical College, Calcutta 12, India.
 Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.