

becoming available for surface bromine ion trapping, a sudden decrease of the development current is observed.

In the absence of colloidal silver, a sudden increase of the current occurs at the moment of the exposure, due to the fact that the AgBr crystal becomes an electronic conductor during the flash.

Laboratoire de Chimie Physique
Université de Neuchâtel

RÉFÉRENCES

- [1] R. STEIGER & CH. G. BOISSONNAS, *Helv.* **49**, 783 (1966).
 [2] CH. G. BOISSONNAS, *Sc. Ind. Phot.* **20**, 361 (1949), *Experientia* **5**, 282 (1949).
 [3] LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen, 6^e éd. *I*, **4**, p. 86.
 [4] R. STEIGER, *Chimia* **18**, 306 (1964).
 [5] S. KYROPULOS, *Z. anorg. Chem.* **154**, 308 (1926).
 [6] R. HILSCH & R. W. POHL, *Z. Physik* **77**, 421 (1932).
 [7] G. BRAUER, «Handbuch der präp. anorg. Chemie», p. 909, Enke, Stuttgart 1962.

24. Die Cardenolide der Samen von *Strophanthus gratus* (WALL. et HOOK.) FRANCH. 2. Mitteilung¹⁾ 2)

Glykoside und Aglykone, 284. Mitteilung³⁾

von U. P. Geiger, Ek. Weiss und T. Reichstein

(2. XII. 66)

Die Samen von *Strophanthus gratus* (WALL. et HOOK.) FRANCH. enthalten reichliche Mengen von Ouabain als Hauptglykosid, daneben eine ganze Anzahl weiterer Cardenolide in kleinen Mengen. Eine erste orientierende Prüfung ist kürzlich publiziert worden [1], weitere noch unpublizierte Untersuchungen erfolgten von ABISCH *et al.* [3]⁴⁾. Wir beschreiben hier eine genauere Analyse besonders der hochpolaren Glykoside.

Tabelle 1⁵⁾. Ausbeuten an rohen Extrakten aus 680 g Samen von *Strophanthus gratus*

Art des Extraktes	Menge		KEDDE- Reaktion [4] ⁶⁾	Flecke im PC	Weitere Verarbeitung
	in g	in %			
Pe	228,5	33,61	—	—	nicht unters.
Chf	4,54	0,67	+	A, B, C, D (E) (F) (G)	nicht getrennt
Chf-Alk-(2:1)	21,17	3,11	+++	(G) (H) (J) (K) (L) M, P, R	Verteilungsschr.
Chf-Alk-(3:2)	46,63	6,86	+++	(K) M, P, R	Krist.

¹⁾ Erste Mitteilung vgl. HORST H. JÄGER *et al.* [1].

²⁾ Auszug aus Diss. URS PETER GEIGER, Basel 1966.

³⁾ 283. Mitteilung, vgl. R. BRANDT *et al.* [2].

⁴⁾ Wir danken Frau Dr. E. ABISCH und Herrn Dr. E. ANGLIKER, Entwicklungslaboratorien der SANDOZ AG., auch hier bestens für die Mitteilung einiger ihrer Resultate vor deren Publikation.

⁵⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel etc. vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

⁶⁾ Alle Butenolide geben mit diesem Reagens eine violette Färbung. Empfindlichkeit bei direkter Tüpfelprobe auf Papier ca. 0,001 mg, im PC ca. 0,01 mg.

Tabelle 2. *Laufstrecke der 27 nachgewiesenen Stoffe sowie 11 weiterer Cardenolide im PC in 5 Systemen*
 Bezugssubstanzen: Sarnentosid A (H1) [6] und Sarhamnolosid (O1) [6b, c]. Ruhende Phase überall Wasser (33% des Papiergewichtes) [6c] [7]. Identifikation, soweit gelungen, ist angegeben

Stoff	Bezugs- substanz	To-Bu-(4:1) ca. 2,7 Std.	To-Bu-(2:1) 5-6 Std.	To-Bu-(1:1) 6-8 Std.	To-Mek-(1:4) 6-9 Std.	Chf-iPr-(4:1) 3-6 Std.
A	D	2,6 ± 0,1				
B	D	2,2 ± 0,1				
C	D	1,40 ± 0,05				
D = Sarnentosid [5]	D	1,0	1,0			
E	D	0,76 ± 0,04	0,86 ± 0,04			
ε	D	0,56 ± 0,04	0,83 ± 0,03			
F	D	0,47 ± 0,03	0,45 ± 0,05			
γ = Sarnentosid E [6]	D		0,32 ± 0,05			
γ = Sarnentosid E [6]	H1		1,50 ± 0,05		1,90 ± 0,05	1,12 ± 0,02
G (Gemisch)	H1		1,127 ± 0,025	1,112 ± 0,018	1,296 ± 0,03	0,957 ± 0,015
H1 = Sarnentosid A [6]	H1		1,0	1,0	1,0	1,0
H2	H1		0,998 ± 0,003		0,836 ± 0,013	0,875 ± 0,03
J1	H1			0,850 ± 0,015	0,650 ± 0,017	0,410 ± 0,02
J2	H1		0,868 ± 0,008	0,945 ± 0,015	0,402 ± 0,02	0,611 ± 0,025
J3	H1		0,870 ± 0,002	0,945 ± 0,02	0,765 ± 0,015	0,735 ± 0,01
K1	H1			0,715 ± 0,02	0,341 ± 0,015	0,699 ± 0,015
K2	H1			0,686 ± 0,01	0,170 ± 0,014	0,363 ± 0,02
L	H1			0,583 ± 0,03	0,275 ± 0,015	0,552 ± 0,02
λ (neu)	H1			0,471 ± 0,02	0,225 ± 0,02	0,348 ± 0,01
M = Strogosid ¹⁰⁾	H1		0,313 ± 0,01	0,382 ± 0,04	0,553 ± 0,02	0,195 ± 0,02
O1 = Sarhamnolosid [6b, c]	H1			0,296 ± 0,01	0,068 ± 0,01	0,158 ± 0,01

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Stoff	Bezugs- substanz	To-Bu-(4:1) ca. 2,7 Std.	Tu-Bu-(2:1) 5–6 Std.	To-Bu-(1:1) 6–9 Std.	To-Mek-(1:4) 6–9 Std.	Chf-i-Pr-(4:1) 3–6 Std.
O1 = Sarhammolosid [6b, c]	O1			1,0	1,0	1,0
O2 = Subst. λ_1 (Präp. HoJ-1) [1]	O1			0,93	0,985 \pm 0,015	1,001 \pm 0,02
O3	O1			0,975 \pm 0,02	0,702 \pm 0,03	0,622 \pm 0,02
P = Acolongiflorosid K [9]	O1			0,735 \pm 0,03	0,721 \pm 0,02	0,839 \pm 0,03
$\pi 1$ = Gratosid [3]	O1			0,695 \pm 0,03	0,530 \pm 0,04	0,318 \pm 0,02
$\pi 2$	O1			0,694 \pm 0,02	0,670 \pm 0,03	0,608 \pm 0,02
Q	O1			0,541 \pm 0,03	0,398 \pm 0,033	0,243 \pm 0,01
R = Ouabain [8]	O1			0,328 \pm 0,01	0,224 \pm 0,02	0,214 \pm 0,01
Bipindosid [6]	H1		1,564 \pm 0,05		1,337 \pm 0,03	1,130 \pm 0,01
Lokundjosid [6b, c] [10]	H1			0,987 \pm 0,007	0,466 \pm 0,015	0,627 \pm 0,013
Sarmentosid D [11]	H1			0,977 \pm 0,013	0,876 \pm 0,014	0,555 \pm 0,02
Sarmentosid-A-säure-methylester [6] [10]	H1			0,922 \pm 0,007	0,750 \pm 0,007	1,005 \pm 0,005
Tholläthosid [6] [10]	H1			0,857 \pm 0,01	0,448 \pm 0,016	0,750 \pm 0,015
Subst. η (Präp. HoJ-4) [1]	H1			0,734 \pm 0,025	0,321 \pm 0,011	0,874 \pm 0,007
Sarmentofosid [6b, c]	H1			0,555 \pm 0,025	0,305 \pm 0,006	0,603 \pm 0,025
Thollosid [6] [10]	H1			0,591 \pm 0,01	0,330 \pm 0,02	0,435 \pm 0,018
al-Dihydro-sarmentosid D [12]	H1			0,394 \pm 0,02	0,139 \pm 0,02	0,281 \pm 0,016
Opposid [13]	O1			1,42	1,838 \pm 0,02	1,110 \pm 0,02
$\epsilon\beta$ -19-Dehydro-ouabain = β -Dehydro-g-strophanthin [14]	O1			0,66 \pm 0,01	0,855 \pm 0,02	0,405 \pm 0,02

Beschaffung des Ausgangsmaterials. Die zur Untersuchung verwendeten Samen (2 kg, Zeichen 32/Dr. EA/LS/20.11.1963) erhielten wir im November 1963 von der Firma SANDOZ AG, Basel⁷⁾. Es handelte sich um Handelsware einer Ernte vom Frühjahr 1959. Da bei Samen von *S. gratus* zum Unterschied von andern *Strophanthus*-Arten Verfälschungen relativ leicht festzustellen sind und das erhaltene Material einen durchaus homogenen Eindruck machte, glauben wir, dass es sich um wirklich reine Ware gehandelt hat.

Extraktion und Vortrennung der Extrakte. 680 g der oben genannten Samen wurden genau wie bei der ersten Untersuchung [1] behandelt und gaben die in Tabelle 1 genannten Ausbeuten an rohen Extrakten.

Beim Einengen des Chf-Alk-(3:2)-Extraktes kristallisierte ein Teil des Ouabains (= R) aus; total konnten aus diesem Extrakt 26,37 g reines Ouabain abgetrennt werden. Die verbleibende Mutterlauge (ca. 20 g) wurde nur im Papierchromatogramm (PC) untersucht.

Kontrolle durch Papierchromatographie. Für die Kontrolle war Dünnschichtchromatographie nur in einzelnen Fällen brauchbar. Sehr geeignet war Papierchromatographie (PC). Mit Hilfe der in Tabelle 2 genannten Systeme liessen sich in den Samen

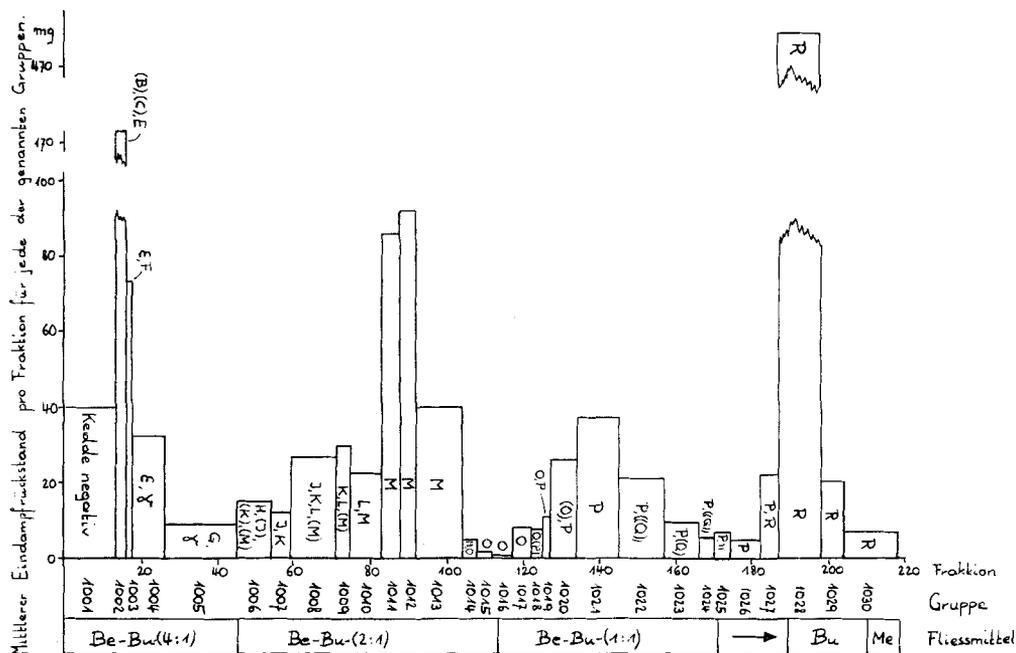


Fig. 1. Schematische Darstellung der Trennung von Gruppe 10 (9,95 g) durch Verteilungschromatographie [16]

Ruhende Phase war 1,5 kg Wasser an 1,5 kg Kieselgur. Die Buchstaben bezeichnen die papierchromatographisch ermittelte Zusammensetzung. Der Pfeil beim Fließmittel bezeichnet einen stetigen Übergang von Be-Bu-(1:1) zu Bu

⁷⁾ Wir danken den Herren Dr. J. RENZ und Dr. E. ANGLIKER auch hier bestens für diese sehr schöne Samenprobe.

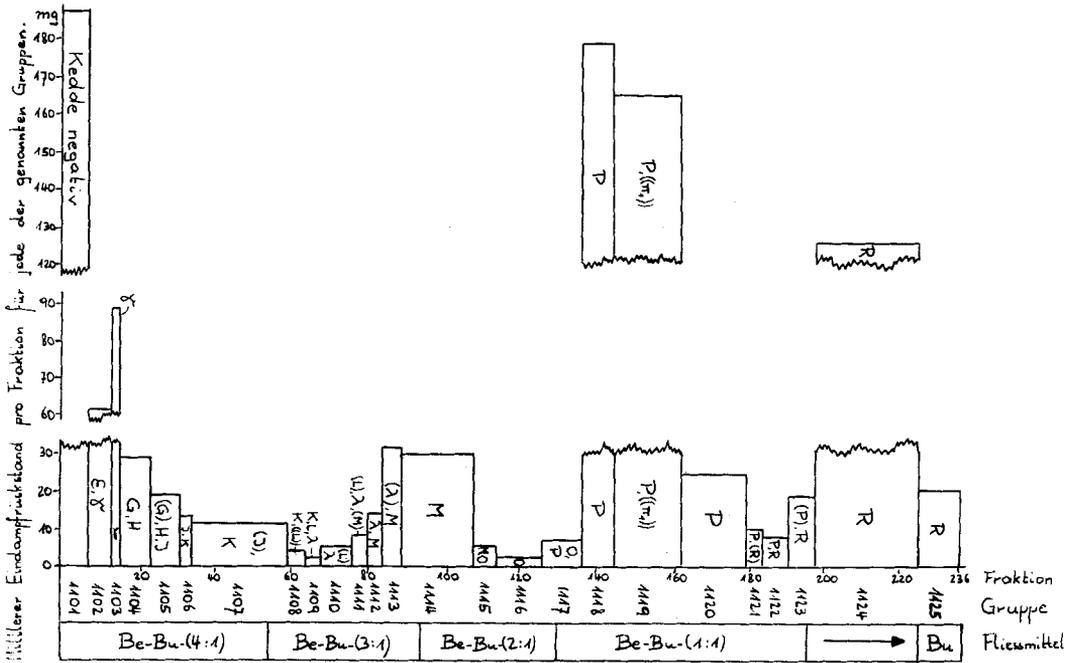


Fig. 2. Schematische Darstellung der Trennung der zusammengefassten Gruppen 11–13 (10,6 g)^{a)} durch Verteilungschromatographie analog [16]

Ruhende Phase war 520 g Wasser an 1550 g gereinigter Cellulose [17]
 Bezeichnungen wie bei Fig. 1.

insgesamt 27 KEDDE-positive Stoffe nachweisen, die wir zunächst mit den folgenden Buchstaben bezeichneten: A, B, C, D, E, ε, F, γ, G, H1, H2, J1, J2, J3, K1, K2, L, λ, M, O1, O2, O3, P, π1, π2, Q und R. Der Nachweis gelingt teilweise erst nach präparativer Vortrennung. Ausserdem wurde G als Gemisch erkannt, das nach Acetylierung ein Gemisch von 4 Acetylderivaten (identisch mit den Flecken ε₁', ε₂', E'' und E''' von JÄGER *et al.* [1]) lieferte. Ebenso wurde die Verschiedenheit von O1 und O2 erst nach Acetylierung erkannt. Es waren somit total mindestens 30 Cardenolide anwesend. Nur 9 der nachgewiesenen Stoffe konnten mit bekannten Cardenoliden identifiziert werden (vgl. Tabelle 2 und 4). Tabelle 2 gibt als Charakterisierung die relativen Laufstrecken in Papierchromatogrammen in den 5 verwendeten Systemen. In dieser Tabelle sind zum Vergleich auch 11 verwandte Cardenolide eingesetzt, die wir in unseren Samen nicht nachweisen konnten; dazu gehört auch die Substanz η von JÄGER *et al.* [1] (Präp. HoJ-4).

Präparative Trennungen. Eine Isolierung aller 30 nachgewiesenen Stoffe konnte selbstverständlich nicht angestrebt werden. Da uns vor allem die relativ hochpolaren Komponenten interessierten, wurde eine präparative Trennung nur mit dem Chf-Alk-(2:1)-Extrakt durchgeführt. Der Chf-Alk-(3:2)-Extrakt, in dem die stärkst polaren Komponenten besonders angereichert waren, enthielt nämlich (vgl. Tabelle 1) fast nur die drei Stoffe M, P und R, die bereits aus dem genannten Chf-Alk-(2:1)-Extrakt in Kristallen isoliert und aufgeklärt werden konnten (siehe unten). Für diese Unter-

suchung wurde der gesamte Chf-Alk-(2:1)-Extrakt (21,17 g) zunächst durch Chromatographie an 1 kg SiO₂ grob in 6 Gruppen (Nr. 8–13) aufgetrennt, vgl. Tabelle 3.

Tabelle 3. *Vortrennung des Chf-Alk-(2:1)-Extraktes (21,17 g) an 1 kg SiO₂*

Gruppe	Fraktions-Nr.	Fließmittel	Menge in mg	KEDDE-Reaktion	Flecke im PC
8	1–10	Chf-Me-(19:1)–(4:1)	314	—	—
9	11–14	Chf-Me-(3:2)	1222	+	ε, G, H, M
10	15–18	Chf-Me-(3:2)	9953	+++	G, H, M, P, R
11	19–26	Chf-Me-(3:2)–(3:7)	8926	+++	(H) (J) (K) (L) M, P, R
12 ^{a)}	27–32	Chf-Me-(1:4)–(1:9)	1156	+++	L, M, P, R
13 ^{a)}	33–43	Chf-Me-(1:9)–Me	640	+++	L, P, R

Die Gruppen 8 und 9 wurden nicht weiter aufgeteilt. Die stärker polaren Anteile (Gruppen 10–13) wurden durch zwei Verteilungschromatographien weiter getrennt. Ihr Verlauf ist in den Figuren 1 und 2 dargestellt. Wie in früheren Fällen [15] wurde auch hier in allen Fraktionen ein öliger Begleitstoff erhalten, den wir nach Sdp. und IR.-Spektrum mit Phtalsäure-dibutylester identifizieren konnten. Die Ursache für sein Auftreten konnte noch nicht abgeklärt werden. Der Ester wurde durch Chromatographie der einzelnen Fraktionsgruppen an SiO₂ entfernt, wobei er bereits mit Chloroform eluiert wurde. Die Verteilungschromatographien lieferten, wie aus den Fig. 1 und 2 ersichtlich, teilweise bereits reine Cardenolide und teilweise Gemische von 2–3 (selten 4) Komponenten. Einige solcher Gemische wurden durch Chromatographie an SiO₂ noch weiter aufgetrennt. Von den 30 nachgewiesenen Stoffen konnten bisher nur drei (M, P und R) direkt in reinen Kristallen isoliert und mit bekannten Stoffen identifiziert werden (vgl. Tabelle 4).

Bei den Stoffen γ und λ konnten erst ihre O-Acetyl-Derivate in krist. Form gewonnen werden, wobei sich O-Acetyl- γ mit dem bekannten Tri-O-acetyl-sarmentosid E [6] als identisch erwies, während λ bzw. O-Acetyl- λ einen neuen Stoff darstellt, der als Zucker Rhamnose enthält. Die Substanz π 1 war nur in kleiner Menge anwesend. Sie wurde als amorphes Konzentrat erhalten, das nach PC einheitlich war und in drei Systemen gleiche Laufstrecke aufwies wie Gratosid [3]. Die grösste Anzahl der nur in kleiner Menge vorhandenen Stoffe lag in Gemischen vor und wurde nur durch ihr Verhalten im PC charakterisiert (Tabelle 2). Dabei wurde noch D mit Sarnovid [5] und H1 mit Sarmentosid A [6] identifiziert. Die im PC praktisch gleich laufenden Subst. O1 und O2 wurden erst nach Acetylierung als Sarhamnosid [6b,c] (= O1) bzw. als Subst. λ ₁ (Präp. HoJ-1) von JÄGER *et al.* [1] (= O2) erkannt. In den meisten anderen Fällen ist es unsicher, ob neue oder bekannte Stoffe vorliegen. Über den ungefähren Gehalt der Samen orientiert Tabelle 4.

Von den isolierten Stoffen wurden bisher nur M (= Strogosid) sowie Subst. λ noch weiter untersucht. Über die Struktur von Strogosid wird in folgender Mitteilung berichtet. Subst. λ erwies sich als neuer Stoff, der bisher nicht kristallisierte. Er war gegen Schneckengericht beständig. Nach energischer saurer Hydrolyse konnte im PC und im Elektropherogramm nur Rhamnose nachgewiesen werden. Durch Acety-

^{a)} Die Fr. 27–43 enthielten zusammen noch ca. 1,1 g Silikagel.

Tabelle 4. Ausbeuten der in Kristallen sowie amorph aber papierchromatographisch rein isolierten Cardenolide sowie Schätzung der wirklich vorhandenen Menge bei allen 27 nachgewiesenen Stoffen für 680 g Samen von *Strophanthus gratus*

Fleck im Pc	Identifiziert mit	bekannt	neu	isoliert (als Acetat) Menge in mg		Schätzung der in 680 g Samen wirklich vor- handenen Menge		
				Krist.	amorph	in mg	in %	
A								
B								
C								
D	Sarnovid [5]	+				340	0,05	
E								
ϵ								
F								
γ	Sarmentosid E [6]	+		(12)				
G	Gemisch ⁹⁾	+			200	0,03		
H1	Sarmentosid A [6]	+			165	0,024		
H2					55	0,008		
J1					35	0,005		
J2					85	0,015		
J3					115	0,017		
K1					25	0,004		
K2					480	0,07		
L					110	0,016		
λ			+	(13)	120	0,018		
M	Strogosid ¹⁰⁾	+			150	0,022		
O1	Gemisch ¹¹⁾	+			1190	400	3000	0,442
O2						30	260	0,04
O3								Spur
P	Acolongiflorosid K [9]	+			1895	20	2700	0,40
π 1	Gratosid [3]	+				20	270	0,04
π 2			+				30	0,004
Q			+				30	0,004
R	Ouabain [8]	+			34400		50000	7,35
KEDDE-negative Begleitstoffe im Chf-Extrakt sowie in den zwei Chf-Alk-Extrakten						14200	2,1	

lierung liess sich eine kleine Menge des krist. O-Acetyl- λ erhalten. Auf eine Analyse der Kristalle musste verzichtet werden. Im UV.-Spektrum zeigt es die Absorption des Butenolidringes in normaler Lage bei 216 nm, aber mit sehr hoher Extinktion ($\log \epsilon = 4,328$, ber. auf Mol-Gew. = 748). Eine ähnlich hohe Extinktion zeigt auch Tetra-O-acetyl-strogosid [23]. Fig. 3 zeigt zur Charakterisierung das IR.-Spektrum und Fig. 4 das NMR.-Spektrum (in CDCl_3).

⁹⁾ G erwies sich als Gemisch, das im PC nur einen Fleck gab, bei der Acetylierung aber ein Gemisch von vier Stoffen lieferte mit Laufstrecken wie die von JÄGER *et al.* [1] als ϵ_1' , ϵ_2' , E'' und E''' bezeichneten Acetyl-derivate, von welchen diese Autoren die zwei erstgenannten in Kristallen isolieren konnten.

¹⁰⁾ Neuer Name für Subst. K (EWE 111) von JÄGER *et al.* [1].

¹¹⁾ Gemisch von Sarhamnosid [6b, c] und Subst. λ_1 (Präp. HoJ-1) von JÄGER *et al.* [1].

Danach ist es am wahrscheinlichsten, dass der Stoff ähnlich gebaut ist wie Tetra-O-acetyl-strogosid [23]. Dafür spricht in erster Linie die Tatsache, dass im NMR.-Spektrum kein Signal einer Aldehydgruppe sichtbar ist und nur ein solches für eine anguläre Methylgruppe. Die Zahl der Acetylgruppen kann nicht genau angegeben werden, dürfte aber 4–5 betragen. Es wurde zuerst vermutet, Substanz λ könnte das

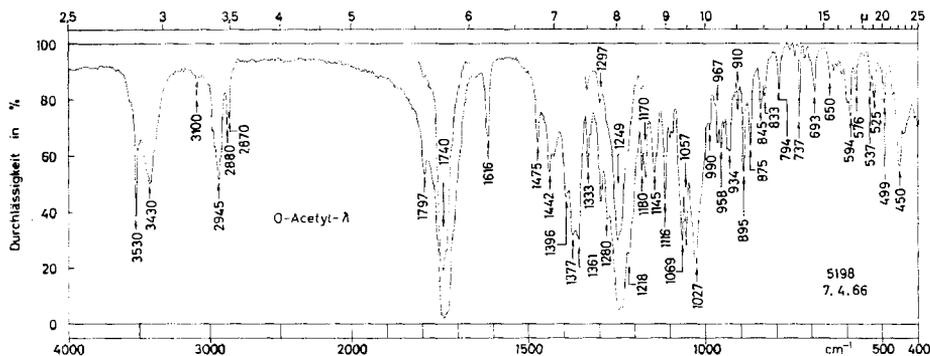


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektrum von O-Acetyl- λ , UPG-7, Smp. 268–272°, 1,20/ca. 0,3 mg fest in KBr¹²⁾

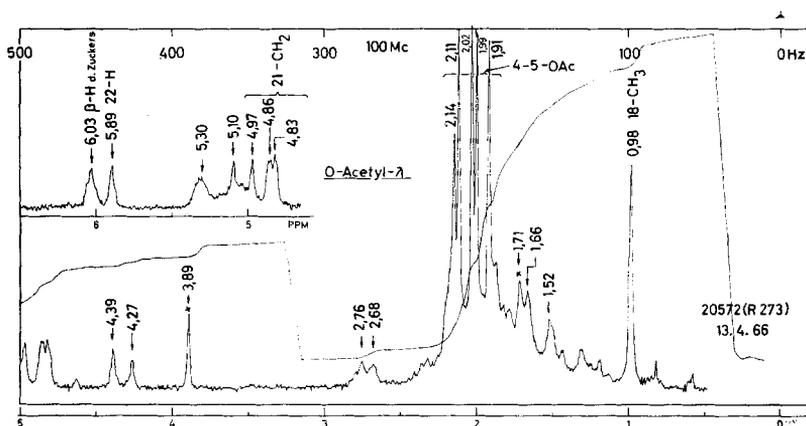


Fig. 4. Protonenresonanzspektrum von O-Acetyl- λ , UPG-7, Smp. 268–272°, in CDCl₃¹³⁾

Die zwei mit \times bezeichneten Signale verschwinden nach Zugabe von D₂O

L-Rhamnosid des Strogogenins sein. Dagegen spricht das Verhalten im PC. Es ist bekannt, dass Rhamnopyranoside in allen 5 verwendeten Systemen deutlich langsamer laufen als 6-Desoxytalopyranoside desselben Genins. Subst. λ läuft aber etwas

¹²⁾ Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER-Zweistrahlgitter-Spektrophotometer, Modell 125.

¹³⁾ Wir danken auch hier Herrn PD Dr. R. ZÜRCHER, CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens für die Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums. Es wurde bei einer Resonanzfrequenz von 100 MHz auf einem VARIAN-Spektrographen HA-100 aufgenommen. Als interne Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan (TMS), das zugleich Nullpunkt der ppm-Skala ist. Weitere Angaben siehe ZÜRCHER [18] [19].

rascher als Strogosid (vgl. Tabelle 2). – Eine weitere Strukturaufklärung erfolgte nicht.

Diskussion der Resultate. Wie früher untersuchtes Material enthielten auch die von uns analysierten Samen Ouabain als Hauptkomponente in weitaus grösster Menge (7–8%). Relativ reichlich waren nur noch Acolongiflorosid K (0,4%) und Strogosid (0,4%) vorhanden. Dies stimmt gut mit den früheren Befunden von JÄGER *et al.* [1] überein. Auch die meisten anderen von diesen Autoren in kleiner Menge isolierten Stoffe konnten wir nachweisen. Es betrifft dies: Sarnovid, Sarmentosid A und Sarmentosid E sowie nach Acetylierung Sarhamnolosid und die von JÄGER *et al.* nur teilweise isolierten Stoffe λ_1 , ϵ_1' , ϵ_2' , E'' und E'''. Lediglich die von JÄGER *et al.* isolierte Subst. η , Sarmentolosid und die zwei von ihnen papierchromatisch nachgewiesenen Stoffe Bipinosid und Thollosid konnten wir in unseren Samen nicht auffinden. Dafür wurde eine kleine Menge eines neuen Stoffes λ in Form seiner O-Acetylverbindung in Kristallen isoliert. Die relativ grosse Zahl jetzt neu nachgewiesener, aber präparativ nicht isolierter und daher nicht aufgeklärter Glykoside dürfte in erster Linie auf Verbesserungen im papierchromatographischen Nachweis beruhen.

Phytochemischer Vergleich. (Formeln und Formelnummern vgl. folgende Mitteilung.) Wie früher betont [1], enthalten die Samen der drei *Strophanthus*-Arten *S. sarmentosus*, *S. thollonii* und *S. gratus* rein qualitativ viele gemeinsame Glykoside. Sehr gross sind jedoch die quantitativen Unterschiede zwischen *S. gratus* und den zwei anderen Arten. Die in diesen drei Arten teilweise gemeinsam vorkommenden Glykoside können in die folgenden vier Hauptgruppen (a–d) zusammengefasst werden.

a) Derivate des Sarmentogenins ($C_{23}H_{34}O_5$), vor allem Sarmentocymarin und Sarnovid, aber auch Divaricosid. Vorkommen in *S. sarmentosus* DC., bes. in *var. senegambiae* [25], *S. gerrardi* STAPF [26], *S. courmontii* SACL. [27], *S. petersianus* KLOTZSCH [28] sowie in *S. vanderijstii* STANER [29], *S. divaricatus* (LAUR) HOOK. *et* ARN. und Verwandten [30]. In *S. gratus* nur spurenweise, in *S. thollonii* bisher nicht nachgewiesen.

b) Derivate des Sarverogenins ($C_{23}H_{30}O_7$) und zweier isomerer Genine (Inertogenin und Leptogenin), vor allem Sarverosid, Intermediosid und Panstrosid. Vorkommen in *S. sarmentosus* [25], vor allem aber in *S. intermedius* [22] [16] und Verwandten [31]. In *S. thollonii* und *S. gratus* bisher nicht nachgewiesen.

c) Die *Sarmentoside*, die sich von den drei verwandten Geninen Sarmentologenin ($C_{23}H_{34}O_7$) [6], Nigrescigenin ($C_{23}H_{32}O_7$) [32] [6] und Sarmentosigenin E ($C_{23}H_{30}O_7$) [6] ableiten, die alle an C-19 oxygeniert sind und sich prinzipiell nur durch die Oxydationsstufe an diesem C-Atom voneinander unterscheiden. Sie enthalten an C-1 keine HO-Gruppe. Dazu gehören vor allem Sarmentolosid, Sarhamnolosid, Sarmentosid A, Thollosid, Sarmentosid E und Thollodiolidosid. Die Sarmentoside sind als Hauptkomponenten in den Samen von *S. sarmentosus* [15] und *S. thollonii* [10] enthalten, in *S. gratus* nur in sehr kleinen Mengen.

d) Die *Ouabageninderivate*. Hier wurden bisher nur drei Stoffe isoliert: Ouabain **1**¹⁴), Acolongiflorosid K **2**¹⁴) und Strogosid **12**¹⁴). Als Genine enthalten sie Ouabagenin und Strogenin **17**¹⁴), die sich wiederum prinzipiell nur durch die Oxydationsstufe an C-19 voneinander unterscheiden. Sie enthalten zum Unterschied von Gruppe c) an C-1

¹⁴) Diese Zahlen beziehen sich auf Formelbilder in der nachstehenden Abhandlung Nr. 25.

eine β -ständige HO-Gruppe. Die entsprechenden 19-Aldehyde wurden auffallenderweise hier nicht gefunden. Die Stoffe dieser Gruppe, besonders Ouabain, sind in *S. gratus* in sehr grosser Menge anwesend, in *S. sarmentosus* und *S. thollonii* nur in Spuren.

Es wurde schon früher [1] betont, dass diese Resultate mit der botanischen Verwandtschaft nicht parallel gehen, denn *S. gratus* ist besonders nahe mit *S. thollonii* verwandt, unterscheidet sich in quantitativer Hinsicht im Glykosidgehalt aber sehr stark von diesem. – Umgekehrt enthält *S. sarmentosus*, soweit feststellbar, genau dieselben Glykoside wie *S. thollonii* und auch in ähnlicher Menge (nur noch zusätzlich Vertreter der Gruppen a) und b)), obwohl diese zwei Arten einander verwandtschaftlich auf Grund des Blütenbaues viel weniger nahestehen [33].

Auffallend ist auch, dass in allen *Strophanthus*-Arten, welche Glykoside der Gruppe c) (Sarmentoside) führen, die Vertreter mit Aldehydgruppe an C-19 (Sarmentosid A und Thollosid) jeweils stark vorherrschen. Bei Gruppe d) (Ouabageninderivate) konnten bisher in der Natur überhaupt keine entsprechenden Aldehyde beobachtet werden. Der 19-Aldehyd des Ouabains [14] ist bekannt, und den 19-Aldehyd des Acolongiflorosids K haben wir bereitet [23]. Durch direkten Vergleich im PC konnten wir feststellen, dass sich diese zwei Stoffe in unseren rohen Extrakten und angereicherten Konzentraten aus *S. gratus* nicht nachweisen liessen. Sehr stark vorherrschend ist Ouabain, Strogosid kommt in merklicher, aber viel geringerer Menge vor. An sich hätte man vermuten können, dass in *S. gratus* auch ein zu Strogosid isomerer Stoff vorhanden wäre, der L-Rhamnose an Stelle von 6-Desoxytalose enthält. Auch dieser Stoff konnte in den Samen bisher nicht nachgewiesen werden; hier stand allerdings kein synthetisches Vergleichsmaterial zur Verfügung. Der Stoff λ , dessen O-Acetyl-Derivat in kleiner Menge in Kristallen isoliert werden konnte, stellt möglicherweise ein $19 \rightarrow 11\alpha$ -Lacton dar, besitzt aber wahrscheinlich nicht die Struktur eines Strogogenin- α -L-rhamnopyranosids.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben. – Es wurden folgende *Abkürzungen* benützt: Ac_2O = Essigsäureanhydrid, Ae = Diäthyläther, An = Aceton, Alk = Äthanol, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, iPrp = Isopropanol, Me = Methanol, MEK = Methyl-äthyl-keton, ML = eingedampfte Mutterlauge, PC = Papierchromatographie (-gramm), Pe = Petroläther (Sdp. 45–55°), Py = Pyridin, SC = Säulenchromatographie, SiO_2 = Kieselgel, To = Toluol, W = Wasser.

Die Smp. sind alle auf dem KOFLE-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis $200^\circ \pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60–80° getrocknet. Für Spektren wurden sie bei 20° ohne Unterdruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die SC wurde Kieselgel MERCK, Korngrösse 0,05–0,2 mm verwendet. Papierchromatographie auf WHATMAN Nr. 1, mit 33% W des Trockengewichts imprägniert, absteigende Technik [7] [6c]. Nachweis mit KEDDE-Reagenz [4].

Enzymatische Spaltung von Glucosiden mit Schneckenferment im Mikromaßstab [21]: 2 mg Glucosid wurden in 0,2 ml 0,01M Acetatpuffer gelöst, mit 2 mg Schneckenferment-Trockenpräparat versetzt, geschüttelt, mit etwas To bedeckt und bei 35° aufbewahrt. Nach 1, 3, 5 und 10 Tagen wurden jeweils Proben zur PC entnommen.

Mikro-Acetylierung mit Ac_2O -Py: 1 mg Substanz (krist. oder amorph) wurde mit 0,1 ml abs. Py und 0,075 ml Ac_2O 1–4 Tage bei 35° gehalten. Der Eindampfdruckstand diente direkt zur PC.

Energetische saure Hydrolyse nach KILIANI im Mikromaßstab [20]: 2 mg Glykosid wurden mit 0,1 ml AcOH-W-HCl konz.-(7:11:2) 1 Std. auf 100° erwärmt. Nach Verdünnen mit 0,2 ml W wurde mit soviel frisch gefälltem und neutralgewaschenem Ag_2CO_3 neutralisiert, dass Kongo nicht mehr und Lackmus noch nicht gebläut wurde. AgCl wurde abfiltriert, die Lösung bei 0° 2 Min. mit H_2S behandelt, vom gefällten Ag_2S abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand diente direkt zur Elektrophorese oder PC.

2. Extraktion und Vortrennungen. – 680 g Samen wurden nach früherer Vorschrift [1] [22] extrahiert. Der wässrige Stammextrakt wurde 3mal mit Pe, 6mal mit Chf, 9mal mit Chf-Alk-(2:1) und 33mal mit Chf-Alk-(3:2) erschöpfend ausgeschüttelt. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle 1.

Der *Chf-Extrakt* (4,54 g) wurde an 150 g Al_2O_3 (WOELM, Aktivität III) chromatographiert, jedoch ohne wesentliche Trennwirkung. Die einzelnen Fraktionen wurden nur im PC kontrolliert und in die Gruppen 1–7 zusammengefasst. Es konnten darin die Flecke A, B, C, D (E) (F) (G) nachgewiesen werden.

Aus dem *Chf-Alk-(3:2)-Extrakt* (46,63 g) wurden 26,37 g reines Ouabain durch direkte Kristallisation aus Me-Ae erhalten. Die ML wurde nur im PC kontrolliert: Flecke K, M, P, R.

Der *Chf-Alk-(2:1)-Extrakt* (21,17 g) wurde an 1 kg SiO_2 in die Gruppen 8–13 vorgetrennt; vgl. Tabelle 3.

3. Präparative Trennung der Gruppen 10–13 von Tab. 3. – *Gruppe 10* (9,95 g) wurde wie früher beschrieben [1] durch Verteilungschromatographie an 3 kg Kieselgur-W-(1:1) in 30 Gruppen (1001–1030) aufgetrennt. Eine schematische Übersicht über den Verlauf dieser SC gibt Fig. 1. Weitere Untersuchungen siehe unten.

Gruppen 11–13 wurden vereinigt und an 2,1 kg Cellulose-W-(3:1) einer Verteilungschromatographie unterworfen. 1,6 kg Cellulosepulver¹⁵⁾ wurden mit je 6–7 l warmem Chf, Me, Chf und An extrahiert, dann 15 Std. bei 80° getrocknet. 1,55 kg dieser Cellulose wurden mit 520 ml W versetzt, mehrere Std. maschinell durchmischt, durch Zusatz von 7 l Be-Bu-(4:1)¹⁶⁾ zu einem giessbaren Brei verarbeitet und zur Äquilibration 20 Min. geschüttelt. Die Säule, 65 mm \varnothing , wurde halb mit Be-Bu-(4:1) gefüllt. 2 Esslöffel Cellulosebrei wurden eingefüllt, mit einem Stopfer kräftig aufgewirbelt, sedimentieren gelassen und 3mal mit einem Druck von 1–2 kg/cm² zu einer festen Schicht gepresst. Dies wurde ca. 400mal wiederholt, bis alle Cellulose eingebracht und die Schicht 120 cm hoch war. Das Material der Gruppen 11–13 wurde auf 30 g feuchte Cellulose aufgezogen und in derselben Weise auf die Säule gebracht. Fraktionen à 500 ml \pm 5 ml in 6 Std. \pm 10 Min. Jede Fraktion wurde mit KEDDE-Reagens geprüft und bei positiver Reaktion im PC kontrolliert. Fig. 2 und Tabelle 5 orientieren über den Verlauf der SC¹⁶⁾.

4. Untersuchungen einzelner Gruppen. – Aus den *Gruppen 1004, 1005, 1102 und 1103* (886 mg) wurde γ in mehreren parallelen und gestaffelten SC an SiO_2 (Chf bis Chf-Me-(7:3)) angereichert. Eine Verteilungs-SC an Cellulose-W-(3:1) mit dem Fliessmittel Be-MEK-(1:1) trennte γ fast rein ab. Eine Reinigungs-SC an SiO_2 (Chf bis Chf-Me-(4:1)) ergab 15 mg γ , woraus allerdings nur 0,1 mg γ in Kristallen gewonnen werden konnte.

Gruppe 1006 (145 mg) bestand aus G, H1, H2, J1, K1 und M. Es liess sich keine der Komponenten durch SC an SiO_2 (Chf bis Chf-Me-(3:1)) rein fassen.

Die *Gruppen 1009, 1010, 1108–1111* (737 mg) wurden vereinigt und an 80 g SiO_2 chromatographiert:

Fr. 1–17 (Chf bis Chf-Alk-(7:2)) gaben 156 mg KEDDE-negatives Material, welches nicht untersucht wurde.

Fr. 18–24 (Chf-Alk-(7:2) bis -(8:3)) gaben 59 mg hauptsächlich KEDDE-negatives Material, das etwas K und L enthält.

Fr. 25–33 (Chf-Alk-(8:3) bis -(2:1)) lieferten 171 mg K und L.

Fr. 34–44 (Chf-Alk-(2:1) bis -(3:2)) ergaben 244 mg J, K, L, M.

Fr. 45–47 (Chf-Alk-(3:2) bis Alk) ergaben noch 18 mg L und M.

Fr. 48–58 (Alk) gaben 83 mg mit viel NaCl und SiO_2 durchsetzte Subst. λ (diente zur Acetylierung, siehe unten).

¹⁵⁾ Cellulose, Typ HL-600, MIKRO-TECHNIK GMBH, Miltenberg, BRD.

¹⁶⁾ Alle Lösungsmittel dieser Chromatographie sind zu ca. 80% mit W gesättigt.

Tabelle 5. Verteilungschromatographie der Gruppen 11–13 (10,6 g)

Fliessmittel¹⁸⁾: I = Be-Bu-(4:1), II = Be-Bu-(3:1), III = Be-Bu-(2:1), IV = Be-Bu-(1:1), V = stetiger Übergang von IV zu VI, VI = Bu

Fraktions-Nr.	Fliessmittel	Menge in mg ¹⁷⁾	Gruppe	KEDDE-Reaktion	Flecke im PC To-Bu-(2:1) oder To-Bu-(1:1) ¹⁸⁾
1–7	I	1503	1101	—	braunes Harz
8–13	I	366	1102	+	ϵ , γ , viel Begleitstoffe
14–15	I	77	1103	++	γ
16–23	I	230	1104	++	G, H
24–31	I	148	1105	++	(G) H, J
32–34	I	38	1106	++	J, K
35–59	I + II	264	1107	++	(J) K
60–64	II	20	1108	++	K, ((L))
65–68	II	9	1109	++	K, L, λ
69–76	II	41	1110	++	(L) λ
77–80	II	32	1111	++	(L) (M) λ
81–84	II	55	1112	++	λ , M
85–89	II	157	1113	++	(λ) M
90–108	II + III	561	1114	++	M
109–114	III	28	1115	++	M, O
115–126	III	23	1116	++	O
127–137	III + IV	70	1117	++	O, P
138–145	IV	1425	1118	++	P
146–163	IV	1316	1119	++	P, ($\pi 1$) ¹⁹⁾
164–180	IV	406	1120	++	P
181–184	IV	39	1121	++	P (R)
185–191	IV	50	1122	++	P, R
192–198	IV + V	127	1123	++	(P) R
199–225	V	3390	1124	++	R
226–237	VI	215	1125	+	(R)

Die Gruppen 1112 und 1113 (309 mg) wurden vereinigt und an 47 g SiO₂ chromatographiert:

Fr. 1–33 (Chf bis Chf-Me-(5:1)) gaben 25 mg KEDDE-negatives Material, das verworfen wurde.

Fr. 34–41 (Chf-Me-(5:1) bis -(4:1)) gaben 9 mg K, L und (M).

Fr. 42–69 (Chf-Me-(4:1) bis -(1:1)) lieferten 166 mg M.

Fr. 70–94 (Chf-Me-(1:1) bis Me) ergaben 68 mg mit viel NaCl und SiO₂ durchsetzte Subst. λ ; diente zur Acetylierung.

Die Gruppen 1011–1013, 1114 und die nur M enthaltenden Fraktionen aus den obigen SC wurden vereinigt (1,98 g). Daraus wurden durch Kristallisation aus Me-Ae 1,19 g M erhalten, Smp. 236–240°.

Die Gruppen 1014–1017 (148 mg) wurden vereinigt und an 16 g SiO₂ chromatographiert:

Fr. 1–18 (Chf bis Chf-Me-(17:3)) gaben 28 mg KEDDE-negatives Material, das verworfen wurde.

Fr. 20–28 (Chf-Me-(17:3) bis -(7:2)) gaben 3 mg M.

Fr. 29–44 (Chf-Me-(7:2) bis -(7:3)) lieferten 90 mg eines Gemisches von M und O.

Fr. 45–55 (Chf-Me-(7:3) bis -(1:3)) gaben 21 mg O. Keine der Fraktionen kristallisierte.

¹⁷⁾ Der Begleitstoff Phtalsäure-dibutylester ist hier schon abgezogen, nicht aber in Fig. 2. Der Anteil an Begleitstoff wurde bei einigen Gruppen durch SC an SiO₂, bei den übrigen durch Interpolation bestimmt.

¹⁸⁾ Es zeigte sich erst bei Verwendung weiterer PC-Systeme oder nach Acetylierung, dass G, H, J, K und O Gemische waren.

¹⁹⁾ $\pi 2$ und Q wurden erst bei der Untersuchung der Gruppe 1119 aufgefunden.

Die *Gruppen 1018–1020* (276 mg) wurden vereinigt und an 30 g SiO₂ chromatographiert:

Fr. 1–14 (Chf bis Chf-Me-(4:1)) ergaben 73 mg KEDDE-negatives Material, das nicht untersucht wurde.

Fr. 15–23 (Chf-Me-(4:1) bis -(13:7)) lieferten 78 mg O. Keine der Fraktionen kristallisierte.

Fr. 24–25 (Chf-Me-(13:7)) gaben 10 mg Gemisch von (O) und P.

Fr. 26–41 (Chf-Me-(13:7) bis Me) gaben 94 mg P.

Gruppe 1117 (149 mg) wurde analog an 25 g SiO₂ in 63 mg O, 56 mg P und 6 mg Gemisch der beiden getrennt. Auch hier kristallisierte keine Fraktion von O.

Gruppe 1021 (459 mg) wurde an 50 g SiO₂ chromatographiert:

Fr. 1–22 (Chf bis Chf-Me-(3:1)) gaben 169 mg KEDDE-negatives Material, das verworfen wurde.

Fr. 23–28 (Chf-Me-(3:2) bis -(2:3)) gaben 49 mg eines Gemisches von O, $\pi 1$ und $\pi 2$.

Fr. 29–43 (Chf-Me-(2:3) bis Me) lieferten 183 mg P.

Die *Gruppen 1022–1024* (456 mg) wurden vereinigt und analog an 50 g SiO₂ in 124 mg eines Gemisches von O, $\pi 1$, $\pi 2$ und Q, 5 mg eines Gemisches von $\pi 1$ und P und 113 mg P getrennt.

Gruppe 1119 (1316 mg) wurde analog an 155 g SiO₂ in 190 mg eines Gemisches von O, $\pi 1$, $\pi 2$ und Q und 1120 mg P getrennt.

Gruppen 1118, 1120 und die nur P enthaltenden Fraktionen aus obigen 5 SC wurden vereinigt (3,39 g). Daraus wurden durch Kristallisation aus Me-Ae 1,89 g P erhalten, Smp. 172–179°.

Die *Gruppen 1028 und 1124* (8,66 g) wurden vereinigt und lieferten aus Me 8,02 g reines R in Kristallen, Smp. 186–190°.

5. Beschreibung und Identifizierung der isolierten Stoffe. – *Subst. γ = Sarmentosid E* [6]: Aus Me-Ae Nadelchen, Smp. 258–260°, gemäss Misch-Smp. und in 4 PC-Systemen identisch mit Subst. D von JÄGER *et al.* [1]. Im System To-Bu-(2:1)/33% W stimmt die relative Laufstrecke gegen Bipindosid nicht mit der in [1] publizierten überein. Eine energische saure Hydrolyse nach KILIANI im Mikromaßstab [20] ergab einen Zucker mit gleicher Laufstrecke wie 6-Desoxytalose.

Subst. O-Acetyl- γ (Präp. UPG-8) = *Tri-O-acetyl-sarmentosid E* [6]: 14 mg ML von γ wurden in 0,4 ml Py und 0,3 ml Ac₂O 1 Tag bei 35° stehengelassen, eingedampft und an 4 g SiO₂ chromatographiert. Der mit Chf eluierte Stoff (15 mg) zeigte im PC (System Chf/Fmd) nur einen Fleck und ergab aus Me-Ae 12 mg Kristalle in Drusen, Smp. 286–290°. Gemäss Misch-Smp., PC, Farbreaktion mit H₂SO₄ und IR.-Spektrum (fest in KBr) identisch mit synthetischem Tri-O-acetyl-sarmentosid E [6a].

Subst. λ konnte nie frei von anorganischen Verunreinigungen (SiO₂ und NaCl) erhalten werden. Im PC läuft λ zwischen Tollosid und al-Dihydro-sarmentosid D, vgl. Tab. 2. Eine energische saure Hydrolyse nach KILIANI im Mikromaßstab [20] lieferte nur einen Zucker, der aus den Laufstrecken im PC und Elektropherogramm als Rhamnose bestimmt wurde.

Subst. O-Acetyl- λ (Präp. UPG-7) wurde durch Acetylierung der rohen Subst. λ (150 mg) in Ac₂O-Py (3 Tage bei 35°) erhalten. Das eingedampfte Rohprodukt wurde an Al₂O₃, Aktivität III, chromatographiert. Der mit Be-Chf-(1:6) bis Chf eluierte Stoff (29 mg) zeigte im PC (System Chf/Fmd) nur einen Fleck und lieferte aus An-Ae 13 mg feine Prismen, welche sich bei ca. 253–255° zu zersetzen beginnen und bei 268–272° schmelzen. $[\alpha]_D^{24} = +1,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,19$ in Chf). $\lambda_{max}^{Alk} = 216$ nm ($\log \epsilon = 4,328$, ber. auf C₃₇H₄₈O₁₆ = 748)²⁰⁾. IR.- und NMR.-Spektrum vgl. Fig. 3 und 4. Farbreaktion mit H₂SO₄ vgl. Tabelle 6.

Subst. M (Präp. UPG-2) = *Strogosid*¹⁰⁾: Aus Me-Ae farblose Prismen, mit Doppel-Smp. 211–216°/238–240°. $[\alpha]_D^{25} = -25,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,04$ in 80-proz. Me). $\lambda_{max}^{Alk} = 217$ nm ($\log \epsilon = 4,18$). Der Stoff ist nach Misch-Smp., Farbreaktion mit H₂SO₄ (vgl. Tab. 6) und Laufstrecke in 4 PC-Systemen mit Subst. K. von JÄGER *et al.* (Präp. EWE-111) [1] identisch. Eine Hydrolyse nach MANNICH & SIEWERT [6a] [24] lieferte nach PC dasselbe Aglykon. Für Derivate und Struktur

²⁰⁾ Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DK 2.

vgl. [23]. Trocknung zur Analyse 5 Std. bei 110° und 0,01 Torr über P₂O₅. Gewichtsverlust 9,78%, entsprechend 3–4 Mol. Kristallwasser.

C₂₀H₄₀O₁₂ (580,6) Ber. C 59,99 H 6,93% Gef. C 59,78 H 7,13%

Tabelle 6. Farbreaktion mit konz. H₂SO₄²¹⁾

Zeit	Präp. UPG-2 (Strogosid)	Präp. UPG-4 (Tetra-O-acetyl-strogosid)	Präp. UPG-7 (O-Acetyl-λ)
10''	gelborange	hellgelb	rosa
30''			gelbrosa
1'	orange	hellgelb	rotrosa
5'	braungelb	hellgelb	braunrot
15'			sepia
30'	braun	rosagelb	violettbraun
1 h	gelbbraun	rosa	grünbraun
3 h	gelbbraun	rosa	oliv
6 h	gelbbraun	hellrosa	braungrün

Subst. O wurde durch Verwendung verschiedener PC-Systeme (vgl. Tab. 2) und nach Acetylierung als Gemisch von drei Stoffen erkannt: *O1* = *Sarhamnosid* [6b, c], *O2* = *Subst. λ₁* von JÄGER *et al.* [1] und *O3* in Spuren = unbekannter Stoff.

Subst. P (Präp. UPG-25) = *Acolongiflorosid K* [9]: Aus Me-Ae oder W-An in verfilzten Nadeln, Smp. 179–181°. Gemäss Misch-Smp., Farbreaktion mit H₂SO₄ und Verhalten in 3 PC-Systemen (vgl. Tab. 2) identisch mit authentischem Material. $[\alpha]_D^{20} = -43,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,00$ in 80-proz. Me). Eine Hydrolyse nach MANNICH & SEWERT im Mikromaßstab [6a] lieferte nach PC (System To-Bu-(1:1)/33% W, 20 Std.) Ouabagenin.

Subst. π 1 = *Gratosid* [3]: amorph, zeigt in 3 PC-Systemen nur einen, mit authentischem Vergleichsmaterial gleich laufenden Fleck.

Subst. R (Präp. UPG-26) = *Ouabain* [8]: Aus Me-Ae in klaren Prismen, Smp. 188–190°. Nach Misch-Smp., Farbreaktion mit H₂SO₄ [1] und PC in 3 Systemen (vgl. Tab. 2) identisch mit authentischem Material. $[\alpha]_D^{20} = -36,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,97$ in 80-proz. Me).

Die C,H-Analysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor des Institutes ausgeführt.

SUMMARY

Extracts from the seeds of *Strophanthus gratus* showed the presence of 30 cardenolides after being subjected mainly to techniques of preparative separation and partly through acetylation of these concentrates. These 30 cardenolides have been differentiated from one another by paper chromatography in five solvent systems. Among the identified cardenolides were most of the compounds isolated earlier by JÄGER *et al.* [1]. In accordance with the results of these authors, ouabain (ca. 7%) was by far the predominant constituent, followed by acolongifloroside K (ca. 0.4%) and strogoside (0.4%). These three compounds have been isolated in crystalline form. Strogoside (structure elucidation see following paper) is a new name for the compound K described by JÄGER *et al.* Of the compounds present in trace amounts, only sarmentoside E was isolated in crystalline form directly, and the new compound λ after acetylation, which yielded O-acetyl-λ. The compound λ seems to be a dilactone with a structure similar to that of strogoside but containing rhamnose as the sugar and an aglycone probably different from strogosinin.

²¹⁾ Bei zusammengesetzten Farbzeichnungen liegt die Betonung auf dem zweiten Wortteil. Z. B. heisst «braungelb» gelb mit einem Braunstich.

Earlier investigations have shown that *Strophanthus thollonii* FRANCH. and *S. sarmentosus* P. DC. contain a large number of identical glycosides in virtually the same amounts. Most of these glycosides are also present in *S. gratus* but in completely different proportions. This result does not parallel the botanical relationships because *S. thollonii* is more closely related to *S. gratus* than to *S. sarmentosus*.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] HORST H. JÄGER, O. SCHINDLER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **48**, 202 (1965).
- [2] R. BRANDT, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 2469 (1966).
- [3] E. ABISCH *et al.*, vgl. spätere Mitteilung.
- [4] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947).
- [5] F. REBER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1477 (1951).
- [6] a) EK. WEISS, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 736 (1958); b) B. FECHTIG, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1448 (1959); c) B. FECHTIG, J. v. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 1570 (1960).
- [7] E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 680 (1954).
- [8] G. VOLPP & CH. TAMM, *Helv.* **42**, 1408 (1959); G. VOLPP, G. BAUMGARTNER & CH. TAMM, *Helv.* **42**, 1418 (1959) und frühere Literatur daselbst.
- [9] P. HAUSCHILD-ROGAT, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 1244 (1962).
- [10] EK. WEISS, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 980 (1957).
- [11] F. REBER & T. REICHSTEIN, *Pharmac. Acta Helv.* **28**, 1 (1953).
- [12] EK. WEISS *et al.*, unpubliziert.
- [13] P. HAUSCHILD-ROGAT, Diss., Basel 1963 sowie spätere Publikation.
- [14] C. MANNICH & G. SIEWERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 750 (1942).
- [15] B. FECHTIG, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 727 (1960).
- [16] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
- [17] S. A. SIMPSON, J. F. TAIT, A. WETTSTEIN, R. NEHER, J. v. EUW, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 1163 (1954).
- [18] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **44**, 1380 (1961).
- [19] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* **46**, 2054 (1963).
- [20] H. KILLIANI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 2866 (1930); M. P. KHARE, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 1534 (1962).
- [21] H. HUBER, F. BLINDENBACHER, K. MOHR, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 68 (1951); A. R. MANZETTI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 2320 (1964).
- [22] J. v. EUW, H. HESS, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1821 (1951).
- [23] U. P. GEIGER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 194 (1967).
- [24] C. MANNICH & G. SIEWERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 737 (1942).
- [25] T. REICHSTEIN, *Planta Medica* **11**, 293 (1963), und frühere Lit. daselbst.
- [26] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **33**, 522 (1950).
- [27] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **33**, 1006 (1950).
- [28] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **33**, 1551 (1950).
- [29] H. LICHTI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 1933 (1956); K. BRENNEISEN, J. v. EUW, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 799, 814 (1964).
- [30] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 667 (1954), und frühere Lit. daselbst; O. RENKONEN, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 182 (1959).
- [31] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 921 (1953); J. v. EUW, H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 1493, 1920 (1954); H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 2204 (1954); **38** 98 (1955); H. HEGEDÜS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **38**, 1133 (1955); O. SCHINDLER, *Helv.* **39**, 64 (1956); O. EDELMANN, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 16 (1956); O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **39**, 34 (1956).
- [32] R. BRANDT, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1844 (1966).
- [33] E. GILG, «*Strophanthus*» in A. ENGLER, «*Monographien afrikanischer Pflanzen-Familien und -Gattungen*», Leipzig 1903.