

217. Die Glykoside von *Strophanthus intermedius* Pax.

Glykoside und Aglykone, 82. Mitteilung¹⁾

von J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser und T. Reichstein.

(19. VII. 51.)

Strophanthus intermedius Pax ist eine besonders im Grenzgebiet vom Belgischen Kongo und Angola recht häufige *Strophanthus*-art. Sie ist mit *Strophanthus amboënsis* (Schinz) Engl. et Pax sehr nahe verwandt, der aber vorwiegend weiter südlich (besonders in Südwest-Afrika) wächst. In Angola wächst weiter der nahe verwandte *Strophanthus Schuchardti* Pax, dessen auffallendster Unterschied seine Behaarung (Blätter, Früchte und junge Triebe) ist. — Ein genaueres Studium der in Angola wachsenden *Strophanthus*-Arten dieser Gruppe²⁾ hat ergeben, dass dort ausser den 3 genannten noch weitere, sehr nahe verwandte Arten oder Varianten vorkommen, die sich durch kleine, aber eindeutige und anscheinend konstante morphologische Kennzeichen voneinander unterscheiden lassen³⁾. — Schliesslich wurden auch eine Anzahl Zwischenformen aufgefunden, bei denen es sich um Kreuzungen handeln könnte. Es ist also ersichtlich, dass es schwer ist, Samen von wirklich authentischem *S. intermedius* zu sammeln.

Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Probe a. Diese Samen (52 g) wurden uns von den Herren Ing. G. Guerra und Dr. J. Gossweiler, Luanda (Angola), zur Verfügung gestellt⁴⁾. Herr Dr. Gossweiler ist einer der besten Kenner der angolensischen Flora. Er hat aber diese Samen nicht selbst sammeln können, und es besteht keine völlige Sicherheit, dass nicht auch Material von einer der genannten, nahe verwandten Arten oder Varianten dabei war⁵⁾.

¹⁾ 81. Mitteilung: P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **34**, 1740 (1951).

²⁾ Ausserdem ist dort besonders *S. Welwitschii* (Baill.) K. Schum. häufig, der aber leicht zu unterscheiden ist und sich mit den verschiedenen Arten der *Intermedius*-Gruppe auch nicht zu kreuzen scheint, obgleich er oft neben diesen wachsend angetroffen wird.

³⁾ Der eine von uns (H. H.) wird darüber in der Schweiz. Botan. Ztschr. besonders berichten.

⁴⁾ Wir danken auch hier den Herren Engo. G. Guerra, Chefe dos Serviços, Repartição Central dos Serviços de Agricultura, Luanda (Angola), und Herrn Dr. J. Gossweiler, Botaniker daselbst, nicht nur für dieses Material, sondern besonders auch für ihre grosse Hilfe und Unterstützung, die sie der Sammelaktion unserer eigenen Expedition angedeihen liessen. Ferner noch anderen freundlichen Helfern, von denen wir hier nur Herrn F. Wallenstein in Humpata besonders nennen können.

⁵⁾ Einzelne davon enthalten aber, soweit bisher festgestellt, genau dieselben Glykoside wie *S. intermedius* (dies gilt besonders auch für *S. amboënsis*, siehe spätere Mitteilung), so dass eine solche Beimischung auf das Resultat kaum von grossem Einfluss gewesen wäre.

Probe b. Ca. 3 kg, von den Herren *G. A. O. Heitz*, *H. Hess* und *P. Speiser* am 23., 29. und 31. Juli 1950 in der Gegend von Pungo-Andongo und Sengue, Distr. Cuanza da Norte, Angola, selbst gesammelt und an Ort und Stelle genau kontrolliert. Die Herbarbelege wurden nachträglich von *H. Hess* noch besonders untersucht und als sicher zu *S. intermedius Pax* gehörig bezeichnet.

Probe c. 1,580 kg, von Herrn *H. Reich* im August 1950 in der Umgebung der Fazenda Entre-Rios, 40 km südlich Vila Mariano Machado (früher Ganda), Distr. Benguela, Angola, gesammelt. Die eingesammelten Früchte wurden von *H. Hess* und *P. Speiser* genau kontrolliert und die Samen unter ihrer Aufsicht entnommen.

Probe d. 0,755 kg, von *H. Hess* und *P. Speiser* am 3. Sept. 1950 bei Catala (südlich Vila Mariano Machado, Distr. Benguela, Angola) selbst gesammelt und genau kontrolliert.

Probe e. 1,585 kg, von *H. Hess* und *P. Speiser* am 23. Sept. 1950 bei Quilengues (Distr. Huila Angola) selbst gesammelt und genau kontrolliert.

Probe f. 1 kg, erhalten von *R. P. Callens*, Directeur du Jardin botanique de Kisantu (Congo Belge), gesammelt Juli-August 1950 in Pansi (Territoire de Kasongo Lunda, Province Léopoldville, Congo Belge)¹.

Die Samen der Proben b, c, d und e waren auch nach genauem Studium des Herbarmaterials (durch *H. Hess*) einwandfrei. Letzteres entsprach insbesondere den folgenden wichtigsten Kriterien: Blätter und Blattstiele, Kelche und Brakteen vollständig kahl, höchstens an den Spitzen der Kelchzipfel und der Brakteen etwas bewimpert; Blätter gross, 80—150 mm lang und 40—60 mm breit, meist deutlich in den Stiel verschmälert und in eine Träufelspitze ausgezogen (siehe Photo, Tafel II), dunkelgrün. Kelchblätter lanzettlich, spitz, 3,5—5 mm lang; Kronblattanhängsel 30—55 mm lang, abstehend, bandförmig. Verlängerung des Konnektivs 2,4—2,6 mm. Die Blüten allein (siehe Farnebild, Tafel I) sind bei dieser *Strophanthus*-Gruppe zur Differenzierung nicht ausreichend.

Wir beschreiben hier nur die Untersuchung der sicher authentischen Probe b²). Probe a hat dieselben Stoffe in etwas geringerer Ausbeute geliefert.

S. intermedius ist sehr glykosidreich. Wie in anderen Fällen, wurde auf die Isolierung der genuinen (zuckerreichen) Glykoside verzichtet und zunächst der wasserlösliche Anteil der in den Samen enthaltenen Fermente zur Einwirkung gebracht.

Aus 500 g der Probe b liessen sich nach dem früher beschriebenen Verfahren³)⁴) 130 g (d. h. 26%) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 16,6 g (3,32%) Ätherextrakt, 23 g (4,6%) Chloroformextrakt und

¹) Wir möchten *R. P. H. Callens* auch hier unseren besten Dank für dieses Material aussprechen.

²) Eine grössere, aus der Gegend von Quilengues (Südangola) erhaltene Samenprobe gab ausser den in Probe b gefundenen Stoffen noch eine merkliche Menge Sarverosid. — Die Quilengues-Probe wurde uns als „*S. amboënsis*“ geliefert. Wahrscheinlich enthielt sie vorwiegend Samen von *S. intermedius*, daneben aber noch andere verwandte Arten. Es ist vorläufig unmöglich zu sagen, ob das Sarverosid aus einer dieser anderen Arten stammt oder ob *S. intermedius* aus Quilengues wirklich solches enthält. Authentische *S. amboënsis*-Samen aus Südwestafrika lieferten ebenfalls eine kleine Menge Sarverosid, zur Hauptsache aber dieselben Glykoside wie *S. intermedius* (siehe spätere Mitteilung).

³) Vgl. z. B. *A. Buzas*, *J. v. Ew* & *T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 465 (1950).

⁴) Im exp. Teil wird hier nochmals eine ganz genaue, etwas verbesserte Extraktionsvorschrift gegeben.

3,6 g (0,72%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt gewinnen. Der letztere wurde noch nicht genau untersucht.

Aus dem Äther- und Chloroform-Extrakt liessen sich teilweise durch direkte Kristallisation, teilweise nach Chromatographie 7,3 g (d. h. 1,46%) Intermediosid¹⁾ (= Nr. 761), 4,4 g (0,88%) Panstrosid²⁾ (= Nr. 762), 0,205 g (0,041%) Sarverogenin³⁾, 0,063 g (0,0126%) Glykosid Nr. 800 sowie 3,45 g (0,67%) Kristallinat Nr. 790 und 2,04 g (0,408%) andere Kristallgemische isolieren. Intermediosid und Panstrosid wurden bereits früher beschrieben und auch aus anderen *Strophanthus*-Arten isoliert, doch ist *S. intermedius* besonders reich daran. Glykosid Nr. 800 schmolz immer unscharf bei ca. 245—275° (Zers.) oder ca. 230—275° (Zers.) je nach dem Lösungsmittel, aus dem es umkristallisiert war. Trotzdem scheint es sich um einen einheitlichen Stoff zu handeln, denn bei der Chromatographie auf mit Formamid getränktem Filterpapier gab es nur einen Fleck. Die *Legal*-Reaktion war positiv, die *Keller-Kiliani*-Reaktion negativ. Die Analyse gab Werte, die zwischen den für Formel $C_{30}H_{46}O_9$ und $C_{30}H_{46}O_{10}$ mit einer Methoxylgruppe berechneten lagen und stimmten besser auf $C_{32}H_{48}O_{10}$. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum (siehe Kurve 800) zeigte ein Maximum bei 215 m μ mit $\log \epsilon = 4,22$ (berechnet auf $C_{30}H_{46}O_9$), bzw. 4,25 (ber. auf $C_{32}H_{48}O_{10}$). Die Untersuchung dieses Glykosids soll später beschrieben werden.

Das Kristallinat Nr. 790 schmolz bei ca. 134—136°, zeigte $[\alpha]_D^{18} = -8,1^\circ$ (in Methanol) und machte zunächst den Eindruck eines einheitlichen Stoffes. Die Analyse passte auf die Formel $C_{30}H_{44}O_{10}$ mit einer Methoxylgruppe. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum (Kurve 790) war sehr ähnlich wie dasjenige von Sarverosid und Intermediosid. Im Chromatogramm auf Formamidpapier gab es aber drei bis fünf Flecke⁴⁾. Drei davon zeigen Wanderungsgeschwindigkeiten, die mit denjenigen von Intermediosid, Panstrosid und Glykosid Nr. 795⁵⁾ übereinstimmen. Die 1—2 weiteren Flecke⁴⁾ stammen möglicherweise von unbekannten Glykosiden. Kristallinat Nr. 790

¹⁾ Vgl. *J. P. Rosselet & A. Hunger*, *Helv.* **34**, 1036 (1951).

²⁾ Glykosid Nr. 762 wurde inzwischen Panstrosid genannt.

³⁾ Wahrscheinlich durch Hydrolyse während der Aufarbeitung aus Intermediosid entstanden.

⁴⁾ Je nachdem ob es aus dem Ätherextrakt oder aus dem Chloroformextrakt isoliert war.

⁵⁾ Glykosid Nr. 795 wurde zuerst aus einem Samengemisch aus Quilengues (Angola) isoliert, das neben *S. intermedius* noch andere verwandte *Strophanthus*-Arten enthalten haben dürfte. Es schmolz immer unscharf bei 155—172° und zeigte $[\alpha]_D^{20} = -39,0^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,7443$ in Methanol), gab aber auf Formamidpapier chromatographiert nur einen Fleck. *Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve 795) zeigte ein Maximum bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,22$, ber. auf $C_{30}H_{46}O_9$, $H_2O = 568,69$). Die Analyse passte auf die Formel $C_{30}H_{46}O_9$ mit einer Methoxylgruppe. Siehe vorläufige Beschreibung im exp. Teil.

ist somit ein schwer trennbares Gemisch. Durch sorgfältige Chromatographie an 50 Teilen Al_2O_3 liessen sich daraus noch ca. 40% Intermediosid und ca. 3% Panstrosid isolieren, die Hauptmenge des eluierten Materials blieb bisher amorph. Einige Versuche zur Trennung durch Verteilungschromatographie an einer mit Formamid getränkten Säule aus Kieselgur (Hyflo Super Cel) und Nachwaschen mit Benzol-Chloroform und Chloroform gaben neben Intermediosid noch andere Kristalle. Über weitere Versuche zur Trennung wird später berichtet.

- Kurve 790 = Kristallinat Nr. 790, Maxima bei $217\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$) und ca. $290\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,76$ berechnet auf $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_{10} = 564,65$).
- Kurve 795 = Glykosid Nr. 795, Maximum bei $217\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$ berechnet auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9, \text{H}_2\text{O} = 568,69$).
- Kurve 800 = Glykosid Nr. 800, Maximum bei ca. $215\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$ berechnet auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9 = 550,67$).

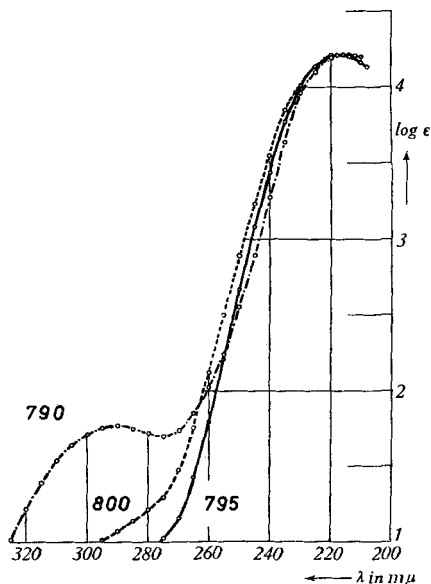


Fig. 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 80° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform (oder Äther), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Detaillierte Vorschrift zur Extraktion von *Strophanthus*-Samen mit Fermentierung. 1 kg Samen grob mahlen, durch Perkolation mit Petroläther bei maximal $35^{0.2}$) teilweise entfetten, fein mahlen, dann bei maximal $35^{0.1}$) möglichst vollständig entfetten. (Gibt ca. 22–28% fettes Öl³⁾.)

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

²⁾ Höhere Temperatur schädigt die Enzyme.

³⁾ Falls geeignete Mühle zur Verfügung steht, kann evtl. auch direkt fein gemahlen werden, die Perkolation verläuft dann evtl. langsamer.



Strophanthus intermedius Pax¹⁾

Blühender Zweig, Juli 1950 bei Pungo Andongo, Distr.
Cuanza da Norte, Angola.

¹⁾ Photo *H. Hess*.



Strophanthus intermedius Pax¹⁾

Juli 1950 bei Pungo-Andongo, Distr. Cuanza da Norte, Angola.

¹⁾ Photo *H. Hess*.

Entfettetes Pulver mit 2,5 bis 3 Litern (Menge messen) Wasser bei 0° gut anteigen und unter öfterem Schütteln 3 Std. bei 0° stehenlassen¹⁾. Durch eine gut vorgewaschene Schicht von ca. 5 mm Kieselgur (Celite Nr. 535) auf grosser Nutsche (25–30 cm Durchmesser) bei 0° abnutschen, mit gemessener kleiner Menge Wasser nachwaschen (schwach saugen)¹⁾. Leicht trübes Filtrat messen, mit etwas Toluol versetzen und bei 0° auf die Seite stellen.

Der abgehobene Samenbrei²⁾ wird mit soviel 95-proz. Alkohol versetzt, als er Wasser enthält (Differenz von eingesetzter Menge und Filtrat), und 30 Minuten unter Umschwenken (oder Rühren) auf 70° erwärmt. Inzwischen wird die Celite-Schicht für sich abgehoben, mit etwas 50-proz. Alkohol aufgeschlämmt und wieder auf Nutsche gebracht. Dann Samenpulver-Suspension abnutschen, mit etwas 50-proz. Alkohol nachwaschen und noch 6mal mit wässrigerem Alkohol mit von 50 auf 80% steigendem Alkoholgehalt analog bei 70° extrahieren. (Samenpulver soll dann nicht mehr bitter sein und kann verworfen werden.) Vereinigte alkoholische Auszüge im Vakuum bei maximal 50° Badtemperatur so weit einengen, dass die Alkoholkonzentration ca. 50% beträgt, und 3mal mit reinem Petroläther ausschütteln. Petrolätherauszüge einmal mit etwas 50-proz. Alkohol zurückwaschen. (Petroläther gibt noch etwas fettartiges Material, zu verwerfen.) Wässrig-alkoholische Phase im Vakuum bei maximal 50° Badtemperatur auf ca. 600 cm³ einengen und dieses sehr stark trübe Konzentrat abkühlen, mit dem ersten Wasserauszug vermischen, mit 5 cm³ Toluol versetzen und 40 bis 50 Std. bei 30–35° fermentieren lassen.

Dann wird abgekühlt, mit gleichem Volumen 96-proz. Alkohol vermischt, mit dem frisch aus 1 kg Bleiacetat-trihydrat bereiteten Pb(OH)₂³⁾ versetzt und 10–15 Min. energisch geschüttelt. Dann wird durch eine ca. 5 mm dicke, mit 70-proz. Alkohol gut gewaschene Schicht Kieselgur (Hyflo-Super-Cel)⁴⁾ abgenutscht und mit 50-proz. Alkohol gut nachgewaschen.

Klares Filtrat baldmöglichst mit verd. H₂SO₄ auf pH = 6 bringen. Im Vakuum bei maximal 50° Badtemperatur auf ca. 600 cm³ einengen, wobei das pH nicht stark von 6 abweichen soll (pH also während des Eindampfens noch kontrollieren!). Trübes Konzentrat mit 3facher Menge 95-proz. Alkohol vermischen und geringe unlösliche Fällung (PbSO₄ etc.) durch Filtration durch kleine Schicht gewaschenes Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) entfernen. Klares Filtrat im Vakuum auf 500 cm³ einengen und 5–6mal mit je 1 Liter frisch dest. Äther energisch ausschütteln (in entsprechender Zahl (5–6) Scheidetrichtern). Die Ätherauszüge werden der Reihe nach zweimal mit 100 cm³ Wasser ein- bis zweimal mit je 100 cm³ 2-n. Sodalösung (möglichst bei 0–10°⁵⁾) und zweimal mit je 100 cm³ Wasser energisch gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet⁶⁾, filtriert, eingedampft, im Vakuum bei 30° getrocknet und gewogen. Rückstand = „Ätherextrakt“.

¹⁾ Die schädlichen, allomerisierenden Enzyme sollen möglichst wenig zur Wirkung gelangen, daher tiefe Temperatur und angegebene Zeit einhalten. Sie bleiben im Rückstand ungelöst, daher soll möglichst wenig Samenpulver ins Filtrat gelangen. Filtrat enthält Teil der Glykoside und die erwünschten hydrolysierenden Enzyme („Strophanthobiase“).

²⁾ Dieser enthält noch viel Glykoside sowie den Rest der Enzyme. Vom Alkohol werden nur die Glykoside gelöst.

³⁾ 1 kg Bleiacetat-trihydrat in 3 Liter Wasser bei 35° gelöst und bei 35° unter Rühren mit 95% der berechneten Menge wässriger, ca. 2-n. NaOH gefällt, abgenutscht, gut mit dest. Wasser von 35° gewaschen, in etwas 70-proz. Alkohol für sich aufgeschlämmt und erst dann zugegeben.

⁴⁾ Das Material enthält immer etwas Verunreinigungen.

⁵⁾ Diese Lösung muss nach dem Schütteln öfters mit Phenolphthaleinpapier geprüft werden. Falls dieses nicht mehr gerötet wird, muss ein zweites Mal mit 100 cm³ frischer 2-n. Sodalösung gewaschen werden.

⁶⁾ Das Na₂SO₄ kann merkliche Mengen Glykoside aufnehmen. In einzelnen Fällen kann auch ein Teil direkt auskristallisieren. Dann wird gut mit Aceton oder Chloroform gewaschen.

Die wässrige Phase wird hierauf 5—6mal mit je 1 Liter Chloroform ausgeschüttelt¹⁾. Die Chloroformauszüge passieren 5 bis 6 Scheidetrichter mit den obigen Waschflüssigkeiten der Ätherextrakte (Wasser, 2-n. Sodalösung (bei 0—10°) und Wasser), wo sie nochmals energisch geschüttelt werden. Sie werden dann über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, im reduzierten Vakuum bei 50° eingedampft und gewogen. Rückstand = „Chloroformextrakt“.

Die wässrige Phase wird nun 5—6mal mit je ca. 800 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1)-Gemisch²⁾ ausgeschüttelt (bis der letzte Auszug fast keinen Rückstand mehr hinterlässt). Die mit obigen Waschlösungen gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge werden filtriert und im reduzierten Vakuum bei 50° eingedampft und gewogen. Rückstand = „Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt“.

Prüfung auf Ouabain und ähnliche Glykoside³⁾. Die nunmehr verbleibende wässrige Phase schmeckt in der Regel (nach Entfernung der Alkohol- und Chloroform-Reste im Vakuum zu prüfen) nicht mehr bitter und gibt bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens auf Papier⁴⁾ keine Blaufärbung. Sie kann dann verworfen werden. Enthält die Probe Ouabain oder andere besonders wasserlösliche Glykoside, so ist die *Raymond*-Probe positiv⁵⁾. In diesem Fall werden die Wasserphase und die ersten zwei Waschwässer im Vakuum bei 50° und unter Einhaltung von pH = 6 zum Sirup (Konsistenz wie Olivenöl eingedampft. Dieser wird mit demselben Volumen Methanol verdünnt und mit ca. 5—10 Teilen abs. Alkohol (auf Sirup gerechnet) versetzt, wodurch eine klebrige Fällung entsteht. Nach Absitzenlassen wird die alkoholische Lösung dekantiert, die Fällung mit Alkohol gewaschen, dann mit wenig Wasser verflüssigt und nochmals mit Alkohol gefällt und wenn nötig mit Alkohol im Mörser ausgerieben. Sie soll dann mit *Raymond*-Reagens nicht mehr reagieren und kann verworfen werden.

Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Vakuum bei 50° zum Sirup eingedampft und dieser mit so viel abs. Alkohol vermischt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Diese wird wenn nötig nochmals umgefällt (Prüfung mit *Raymond*-Reagens). Die vereinigten alkoholischen Lösungen⁶⁾ werden im Vakuum bei 50° vollständig eingedampft, der Rückstand in dreifacher Menge halbgesättigter Na_2SO_4 -Lösung aufgenommen und ca. 7—8mal mit je dem doppelten Volumen Chloroform-Alkohol-(3:2)-Gemisch ausgeschüttelt (bis der letzte Auszug keine positive *Raymond*-Reaktion mehr gibt). Die Auszüge werden der Reihe nach einmal mit etwas halbgesättigter Na_2SO_4 -Lösung, dann mit halbgesättigter Na_2SO_4 -Lösung, der 10% festes KHCO_3 zugesetzt worden war, und nochmals mit wenig halbgesättigter Na_2SO_4 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im reduzierten Vakuum bei 50° eingedampft. Rückstand = „Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt“.

Extraktion der Samen, durchgeführt am 7. Sept. 1950. 500 g Samen (Probe b, über CaCl_2 getrocknet) genau nach obiger Vorschrift behandelt, bis zur Reinigung mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und Einengen des Filtrats auf ca. 400 cm³.

Die wässrige Suspension wurde mit 400 cm³ frisch dest. Äther energisch geschüttelt, wobei reichliche Kristallisation eintrat. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit etwas Wasser und gut mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet (Trennung siehe unten).

¹⁾ Fallsich Emulsionen bilden, wird zweckmässig gleich hier erschöpfend mit Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt und dieser Extrakt in 300 cm³ Wasser gelöst und zunächst 5mal mit reinem Chloroform, dann mit Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Verarbeitung der verbleibenden wässrigen Phasen auf Ouabain etc. wie oben.

²⁾ Verhältnis der Volumteile.

³⁾ Vgl. K. Mohr & T. Reichstein bei *Acokanthera longiflora*, Helv. **34**, 1740 (1951).

⁴⁾ Ausführung nach O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

⁵⁾ Ouabain schmeckt nicht bitter, daher ist hier die Farbreaktion zu verwenden.

⁶⁾ Bei *Strophanthus* geben diese meist auch beim Stehen keine Kristalle. Bei *Acokanthera* und anderen Pflanzen kristallisiert oft Saccharose aus. In diesem Fall wird die Abscheidung durch Stehen möglichst vervollständigt, der Zucker abgetrennt und nur die alkoholische Lösung wie oben weiter behandelt.

Das Filtrat wurde im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase noch 5 mal mit je 400 cm³ frisch dest. Äther ausgeschüttelt, wobei jeweils noch etwas Kristalle ausfielen, die wie oben abgetrennt wurden. (Die bei den ersten 4 Ausschüttelungen erhaltenen Kristalle wurden vereinigt, ebenso diejenigen der 5. und 6. Ausschüttelung.) Die kristallfreien Ätherauszüge wurden der Reihe nach 2 mal mit je 50 cm³ Wasser, 2 mal mit je 60 cm³ 2-n. Sodalösung und 2 mal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft (Ätherextrakt).

Die in Wasser und Äther schwer löslichen Kristalle der ersten 4 Ausschüttelungen gaben nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther, teilweise auch aus Aceton-Äther, Chloroform-Benzol und Methanol-Wasser insgesamt 4,74 g Kristallisat A vom Smp. 210–215° (Trennung siehe unten). (Die Mutterlaugen wurden mit den Kristallmutterlaugen vom Intermediosid aus Ausschüttelung 5 und 6 vereinigt.)

Die bei der 5. und 6. Ausschüttelung ausgefallenen Kristalle gaben aus Methanol-Äther reines Intermediosid (Smp. 200–202°). Die Mutterlaugen dieser Kristalle wurden mit den Mutterlaugen von Kristallisat A vereinigt (zusammen 3,8 g, Trennung siehe unten). Der Ätherextrakt gab aus Methanol-Äther auch noch reines Intermediosid vom Smp. 200–202° (mit obigem, aus Ausschüttelung 5 und 6 zusammen 2,16 g). Der verbliebene amorphe Ätherextrakt wog noch 5,9 g.

Die hier erhaltenen Kristalle (2,16 g Intermediosid und 4,74 g Kristallisat A) sowie der amorphe Ätherextrakt wogen zusammen somit 16,6 g (d. s. 3,32%).

Die wässrige Phase wurde nun 5 mal mit je 300 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit obigen Waschlösungen gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 23 g (4,6%) Chloroformextrakt.

Die verbliebene wässrige Phase und die ersten zwei Waschwässer wurden im Vakuum auf 400 cm³ eingeengt und 6 mal mit je 300 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch¹⁾ ausgeschüttelt. Die der Reihe nach mit 80 cm³ Wasser, 60 cm³ 2-n. Sodalösung und 50 cm³ 10-proz. Na₂SO₄-Lösung gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 3,6 g (0,72%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (noch nicht untersucht).

Die verbliebene wässrige Phase war nur noch sehr schwach bitter und wurde vorläufig noch nicht untersucht.

Chromatographie des Kristallisats A. Die 4,74 g Kristallisat A vom Smp. 210–216° wurden an 120 g alkalifreiem Al₂O₃²⁾ nach dem Durchlaufverfahren chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 400 cm³ der in folgender Tabelle (S. 1828) genannten Lösungsmittel.

Fraktion 1 gab nur 5 mg amorphes Eluat.

Die Fraktionen 2–17 gaben aus Aceton-Äther zunächst 2,715 g reines Intermediosid vom Smp. 199–202°. Die vereinigten Mutterlaugen gaben aus Methanol-Äther langsam Kristalldrusen vom Smp. 134–137°. Diese Kristalle gaben aus Aceton-Äther nochmals 82 mg fast reines Intermediosid vom Smp. 195–200°. Die Mutterlaugen lieferten aus Methanol-Äther 135 mg Kristallisat Nr. 790 vom Smp. 130–132°. Die verbleibende Mutterlauge wog noch 0,405 g.

Chromatographie der Kristallmutterlaugen. Die 3,8 g Mutterlaugen von Kristallisat A und dem direkt kristallisierten Intermediosid wurden analog an 110 g alkalifreiem Al₂O₃ chromatographiert.

Die ersten 6 mit Benzol-Chloroform von 2–30% Chloroformgehalt eluierten Fraktionen gaben nur 10 mg Öl (verworfen).

Die Fraktionen 7 und 8 (eluiert mit Benzol-Chloroform (4:6) und reinem Chloroform) gaben aus Aceton-Äther 1,345 g reines Intermediosid vom Smp. 199–201°. Die Mutterlauge wurde mit den Fraktionen 10–15 zusammen getrennt.

¹⁾ Verhältnis der Volumteile.

²⁾ Bereitet nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, *Helv.* **27**, 1287 (1944), S. 1292 Fussnote 2, aber reaktiviert bei 180°.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand
1	50% Benzol + 50% Chloroform	5 mg amorph
2	50% „ + 50% „	Total 3,337 g, daraus 2,505 g Intermediosid 0,135 g Kristallinat Nr. 790
3—9	40% „ + 60% „	
10—12	100% Chloroform	
13—14	99,5% „ + 0,5% Methanol	
15—16	99% „ + 1% „	
17	98% „ + 2% „	Total 1,25 g, daraus 0,820 g krist. Panstrosid
18	98% „ + 2% „	
19	97% „ + 3% „	
20	96% „ + 4% „	
21	95% „ + 5% „	
22	93% „ + 7% „	65 mg amorph
23	90% „ + 10% „	
24	85% „ + 15% „	
25	78% „ + 22% „	
26	65% „ + 35% „	
27	Gemisch ¹⁾	
28	99% Gemisch ¹⁾ + 1% Eisessig	

Die Fraktion 9 (eluiert mit reinem Chloroform) gab aus Aceton-Äther keine Kristalle, hingegen aus Methanol-Äther langsam rohes Kristallinat Nr. 790 vom Smp. 130—140°; dieses wurde aus Methanol-Wasser (3:1) umkristallisiert und gab 155 mg Körner vom Smp. 137—139°. (Mutterlauge mit Mutterlaugen von 7—12 vereinigt.)

Die Fraktionen 10—12 (eluiert mit reinem Chloroform) gaben zuerst aus Aceton-Äther wenig Intermediosid, die Mutterlauge zusammen mit den erwähnten Mutterlaugen von Fraktionen 7—9 aus Methanol-Äther noch 525 mg rohes Kristallinat 790, Smp. 133—138°.

Die Fraktionen 13, 14 und 15 (13 und 14 eluiert mit Gemisch von 99% Chloroform und 1% Methanol, Nr. 15 mit Gemisch 98:2) gaben noch wenig Intermediosid, und aus den Mutterlaugen von Fraktion 14 erhielt man noch wenig Kristallinat Nr. 790.

Total wurden aus den Fraktionen 7—15 erhalten: 1,345 g reines und 85 mg fast reines Intermediosid sowie 0,580 g Kristallinat Nr. 790. Es verblieben 1,07 g amorphe Mutterlauge.

Die Fraktionen 16—18 (total 0,54 g, eluiert mit Chloroform-Methanol-Gemischen von bzw. 3, 4 und 5% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 125 mg reines Panstrosid vom Smp. 230—234° und 75 mg etwas weniger reine Kristalle.

Die Fraktionen 19—26 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Gemischen von bzw. 8, 12, 20 und 30% Methanolgehalt sowie mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1) und demselben Gemisch unter Zusatz von bzw. 0,5%, 1% und 2% Eisessig) gaben insgesamt noch 0,16 g amorphe Eluate (verworfen).

Trennung des amorphen Ätherextraktes. Die 5,9 g amorpher Ätherextrakt wurden in 100 cm³ 85-proz. Methanol gelöst und 3 mal mit je 200 cm³ Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden der Reihe nach 3 mal mit je 80 cm³ 85-proz. Methanol ausgeschüttelt. Die vereinigten Methanol-Phasen wurden im Vakuum auf 50 cm³ eingedampft und 4 mal mit je 100 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen 4,2 g Rückstand, der an 120 g alkalifreiem Al₂O₃ chromatographiert wurde.

¹⁾ Gemisch gleicher Teile Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

Die ersten 6 mit Benzol-Chloroform von 15–60% Chloroformgehalt eluierten Fraktionen gaben nur 44 mg amorphes Material (verworfen).

Die Fraktionen 7–13 (total 1,68 g, eluiert mit Benzol-Chloroform (2:3)) gaben Kristallgemische, die durch abwechselndes Kristallisieren aus wenig Aceton, dann aus Methanol-Äther getrennt wurden. Erhalten wurden 205 mg reines Sarverogenin vom Smp. 221–224° (aus Methanol-Äther), 145 mg reines Intermediosid vom Smp. 200–202° (aus Aceton) sowie 120 mg Kristallgemische vom Smp. 120–195° und 1,21 g amorphe Mutterlauge.

Die Fraktionen 14–21 (Fraktion 14 eluiert mit Benzol-Chloroform (2:3), Nr. 15–19 mit reinem Chloroform und 20 und 21 mit 1% bzw. 2% Methanolzusatz) lieferten insgesamt 1,41 g Material. Dieses gab aus Aceton-Äther keine Kristalle, aber aus Methanol-Äther 125 mg Kristallisat Nr. 790 vom Smp. 134–137°.

Die Fraktionen 22–26 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 3–15% Methanolgehalt) gaben 410 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 27 (eluiert mit Chloroform-Methanol 7:3), 28 (mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)) sowie 29–30 (obiges Gemisch mit 1% bzw. 2% Eisessig) gaben 470 mg braunes Harz (verworfen).

Trennung des Chloroformextraktes. Die 23 g Chloroformauszug gaben aus Methanol-Äther 4,45 g Kristalle vom Smp. 224–228°, weitere 3,0 g vom Smp. 215–224° und 0,2 g vom Smp. 205–220°. Sowohl die Kristalle wie die Mutterlaugen wurden chromatographiert.

Die 7,65 g Kristalle wurden an 200 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten 5 Fraktionen (eluiert mit Benzol-Chloroform von 40–60% Chloroformgehalt) gaben 20 mg ätherlösliches Öl.

Fraktion 6 (eluiert mit Benzol-Chloroform (4:6)) und Fraktion 7 (eluiert mit reinem Chloroform) gaben aus Aceton-Äther reines Intermediosid vom Smp. 200–202°.

Die Fraktionen 8–13 (davon 8–10 eluiert mit reinem Chloroform, 12–13 unter Zusatz von 1% Methanol) gaben Gemische, die durch abwechselungsweises Kristallisieren aus wenig Aceton und Methanol-Äther getrennt wurden. Es wurden erhalten: 1,53 g reines Intermediosid vom Smp. 200–202° (inklusive der aus Fraktion 6–7 erhaltenen Menge), 400 mg Kristallisat Nr. 790, 750 mg Kristallgemische vom Smp. 145–210° und 215 mg amorphe Mutterlauge.

Die Fraktionen 14–23 (total 4,625 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 1–15% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 2,54 g reines Panstrosid vom Smp. 230–235° und 0,555 g etwas weniger reine Kristalle vom Smp. 225–231°, ferner 0,47 g Kristallgemisch vom Smp. 145–210° und 1,06 g amorphe Mutterlauge.

Die Fraktionen 24–25 (eluiert mit Chloroform-Methanol (78:22) und (70:30)), 26 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat) und 27–28 (eluiert mit analogem Gemisch plus 1 bzw. 2% Eisessig) gaben noch 0,205 g braunes Harz (verworfen).

Die Mutterlauge des Chloroformextrakts gab nach längerem Stehen in Methanol-Äther eine vierte Kristallfraktion, die nach Umkristallisieren aus Methanol-Äther 1,02 g Kristallisat Nr. 790 vom Smp. 134–137° lieferte. Die Mutterlauge (13,3 g) wurde an 400 g alkalifreiem Al_2O_3 chromatographisch in 40 Fraktionen aufgetrennt.

Die Fraktionen 1–5 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 40–65% Chloroformgehalt) gaben 70 mg amorphes Eluat, aus dem sich nur eine Spur Sarverogenin gewinnen liess.

Fraktion 6 (eluiert mit Chloroform) gab aus Aceton-Äther zunächst 170 mg Intermediosid vom Smp. 194–199°. Die Mutterlauge wurde mit den Fraktionen 7–14 vereinigt (7–13 eluiert mit Chloroform, Nr. 14 mit Chloroform und 1% Methanol). Dieses Material (5,095 g) gab aus Methanol-Äther zuerst 0,665 g Kristallgemische, dann 1,19 g rohes Kristallisat Nr. 790 vom Smp. 130–136° und 3,24 g amorphe Mutterlauge.

Die Fraktionen 15–23 (total 4,14 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 1–6% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 0,830 g reines Panstrosid vom Smp. 227–233°.

Die Fraktionen 24–26 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 7–10% Methanolgehalt) gaben 0,735 g gelbes amorphes Material.

Die Fraktionen 27—31 (823 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 15—30% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther sehr langsam 63 mg Substanz Nr. 800 in farblosen, feinsten Blättchen vom Smp. 230—265° (Zers.).

Die weiteren Fraktionen 32—40 gaben noch 1,4 g amorphes, braunes Material (verworfen).

Total wurden aus dieser Samenprobe somit die folgenden Kristalle erhalten: 8,065 g (d. h. 1,613%) Intermediosid, 4,4 g (0,88%) Panstrosid, 3,45 g (0,69%) Kristallisat Nr. 790, 205 mg (0,041%) Sarverogenin, 63 mg (0,0126%) Glykosid Nr. 800 sowie 2,04g (0,408%) Kristallgemisch vom Smp. 120—200°.

Trennungsversuch von Kristallisat Nr. 790 an Al_2O_3 . 80 mg Kristallisat Nr. 790 wurden an 4 g alkalifreiem Al_2O_3 ¹⁾ nach der Durchlaufmethode in 37 Fraktionen aufgetrennt.

Die Fraktionen 1—2 (eluiert mit Benzol-Chloroform 8:2 bzw. 7:3) gaben keinen Rückstand.

Die Fraktionen 3—10 (total 47 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 40—50% Chloroformgehalt) gaben aus Aceton-Äther 32 mg reines Intermediosid vom Smp. 198—200°.

Die Fraktionen 11—16 (total 6 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 50—80% Chloroformgehalt und reinem Chloroform) gaben aus feuchtem Methanol-Äther 2 mg Kristallisat Nr. 790 vom Smp. 136—140°.

Die Fraktionen 17—25 (15 mg, eluiert mit Chloroform sowie Chloroform-Methanol von 1—3% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 2 mg krist. Panstrosid vom Smp. 225—230°.

Die Fraktionen 26—37 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 3—30% Methanolgehalt, Chloroform-Methanol-Äthylacetat sowie demselben Gemisch mit 0,5—2% Eisessig) gaben nur noch 10 mg amorphes Material.

Trennungsversuch von Kristallisat Nr. 790 durch Verteilungschromatographie an Formamid auf Kieselgur. 7,5 g entsäuertes Formamid²⁾ wurden mit 22,5 g Kieselgur (Hyflo-Super-Cel³⁾) gut vermischt, in Benzol-Chloroform-(1:1)-Gemisch, das vorher mit entsäuertem Formamid geschüttelt worden war, aufgeschlämmt, portionsweise in eine Chromatographieröhre von 17,5 mm Durchmesser gefüllt und während des Ablaufens immer leicht gepresst, so dass zum Schluss eine 28 cm lange Schicht darin enthalten war. Das Lösungsmittel wurde dann genau bis zum obersten Schichtende ablaufen gelassen. 30 mg Kristallisat Nr. 790 wurden in 0,5 cm³ Aceton gelöst, mit 0,5 cm³ entsäuertem Formamid versetzt, dann gut mit 1,5 g Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) vermischt und das Aceton im Vakuum entfernt. Die trockene Masse wurde in die Chromatographieröhre gegeben, dann wurde mit je 50 cm³ der in folgender Tabelle genannten Lösungsmitteln, die jeweils vorher durch Schütteln mit entsäuertem Formamid gesättigt worden waren, nachgewaschen.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eluat nach Entfernung der Formamidreste
1—3	45% Benzol + 55% Chloroform	4 mg
4	45% „ + 55% „	13 mg
5	45% „ + 55% „	
6	100% Chloroform	ca. 9 mg
7—10	100% „	4 mg

¹⁾ Bereitet aus Al_2O_3 Merck, standardisiert nach Brockmann, nach J. v. Euv. A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1287, S. 1292, Fussnote 2 (1944), reaktiviert bei 180°.

²⁾ Mit K_2CO_3 geschüttelt, dann bei 12 Torr destilliert, vgl. O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951). Das Produkt war noch lackmussauer, aber nicht mehr kongosauer.

³⁾ Produkt der Firma Johns-Manville, New York, bezogen von Schneider & Cie., Winterthur.

Die ersten Fraktionen benötigten zum Abfließen pro 50 cm³ jeweils etwa 1 ½ Std. Bei den späteren wurde durch leichten Luftdruck diese Zeit zunächst auf 1 Std., dann (von Nr. 6 an) auf 40 Min. beschleunigt. Die Filtrate wurden eingedampft und der Rückstand zur Entfernung von Formamid bei 0,01 Torr auf 80° erwärmt. Vorsichtiger ist es, in wenig Chloroform zu lösen und das Formamid mit Wasser auszuwaschen.

Die Fraktionen 1–3 gaben aus Methanol-Äther (ca. 1:10) ca. 1 mg Intermediosid vom Smp. 192–196° (Mischprobe).

Fraktion 4 gab aus Methanol-Äther 6 mg Prismen vom Smp. 134–136° (Kristallisiert 790°?).

Die Fraktionen 5–6 gaben aus Methanol-Äther 4 mg grobe Körner vom Smp. 203–214° sowie 0,5 mg feines Pulver vom Smp. 150–155°. Beide Kristallisationen gaben mit 84-proz. H₂SO₄ die folgende Färbung: hell graugelb → hellbraun → grau.

Die Fraktionen 7–10 gaben aus Methanol-Äther noch wenig Kristalle vom Smp. 152–156°.

Eine teilweise Trennung scheint auf diesem Wege möglich. Sie ist aber mühsam und muss verbessert werden, bevor brauchbare Resultate zu erwarten sind.

Beschreibung der Substanzen.

Intermediosid aus *S. intermedius*. Dieses Glykosid wurde wie früher beschrieben in 3 Formen erhalten. Aus feuchtem Methanol mit viel Äther dünne, flache Nadeln mit Doppel-Smp. 125–140° → 196–198°. Aus Aceton-Äther (1:1) langsam feine Körner, 178–180°¹⁾. Aus Methanol-Äther oder Aceton-Äther — bes. nach Animpfen mit hochschmelzender Form — farblose, feine Nadelchen, Smp. 200–201°; $[\alpha]_D^{16} = +18,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1011$ in Aceton).

11,018 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,20^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen (kein Gewichtsverlust).

3,920 mg Subst. gaben 9,170 mg CO₂ und 2,650 mg H₂O (OAB)

C₃₀H₄₄O₁₀ (564,65) Ber. C 63,81 H 7,85% Gef. C 63,84 H 7,56%

Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Panstrosid aus *S. intermedius*. Auch dieses Glykosid wurde wie früher beschrieben in verschiedenen Formen erhalten. Aus Aceton oder Aceton-Äther langsam feine Körner, Smp. 213–217°; aus Wasser rechteckige, glänzende Prismen mit Doppel-Smp. 125 → 215° (nach Umwandlung in Nadeln) oder rasch aus feuchtem Methanol-Äther feine Nadeln vom Smp. 230–235°; $[\alpha]_D^{16} = +30,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1842$ in Methanol).

11,950 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = +0,36^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet und im Schweinchen eingewogen (kein Gewichtsverlust).

4,188 mg Subst. gaben 9,566 mg CO₂ und 2,870 mg H₂O (OAB)

C₃₀H₄₄O₁₁ (580,65) Ber. C 62,06 H 7,64% Gef. C 62,33 H 7,67%

Kristallisiert Nr. 790. Aus Wasser, aus feuchtem Methanol-Äther (langsam) oder aus feuchtem Aceton-Äther (sehr langsam) ungleichmässige, oft zu Drusen vereinigte Körner, Smp. 135–137°; $[\alpha]_D^{18,5} = -8,3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,9865$ in Methanol)²⁾.

19,877 mg zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18,5} = -0,165^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Diese tiefschmelzende Form konnte später nie mehr erhalten werden.

²⁾ Es wurden auch Präparate mit Drehungen von -5° , -10° und -14° (in Methanol) erhalten.

Zur Analyse wurde im Achatmörser gepulvert und 4 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen (Gewichtsverlust 4,85; 5,85%, aschefrei. Für $C_{30}H_{44}O_{10}$, 2 H_2O : ber. 5,99%).

3,645; 3,413 mg Subst. gaben 8,523; 8,06 mg CO_2 und 2,574; 2,35 mg H_2O (OAB, bzw. S.W.)
3,585 mg Subst. verbr. 2,613 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$C_{30}H_{44}O_{10}$ (564,65)	Ber.	C 63,81	H 7,85	-OCH ₃	5,49%
	Gef.	„ 63,81; 64,44	„ 7,90; 7,71	„	7,54%

Das UV.-Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4,22$ berechnet auf $C_{30}H_{44}O_{10} = 564,65$) und ein weiteres bei ca. 290 m μ ($\log \epsilon = 1,76$), ähnlich wie Sarverosid und Intermediosid.

Legal-Reaktion: positiv (orange-rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : gelbbraun \rightarrow grau (rötlich bei höherem Gehalt an Nr. 762), also fast gleich wie Sarmencymarin, aber am Anfang etwas gelbstichiger. Die Mischprobe mit Sarmencymarin-dihydrat vom Smp. 130—133° gab keine Schmelzpunktsniedrigung. Auch die Kristallform ist fast gleich.

Kristallinat Nr. 790 mit praktisch genau gleichen Eigenschaften (Smp., Drehung und Farbreaktionen) wurde auch aus anderen Strophanthus-Samen erhalten. Es täuscht einen einheitlichen Stoff vor. Zur Unterscheidung von Sarmencymarin ist die Abscheidung des letzteren als hochschmelzende, wasserfreie Form charakteristisch, während Nr. 790 aus trockenem Aceton-Äther gar nicht kristallisiert.

Glykosid Nr. 800. Aus Methanol-Äther oder Methanol-Aceton feine, farblose Blättchen, aus Dioxan-Aceton noch kleinere Blättchen. Smp. 245—275° (Zers.). Aus Wasser Blättchen, Smp. 230—275° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = -34,8 \pm 2^\circ$ ($c = 1,203$ in Methanol).

11,210 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,39^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen (0; 0,43% Gewichtsverlust, aschefrei).

4,192; 3,273 mg Subst. gaben 9,950; 7,79 mg CO_2 und 3,060; 2,37 mg H_2O (OAB, bzw. S.W.)
4,087 mg Subst. verbr. 2,400 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$C_{30}H_{46}O_9$ (550,67)	Ber.	C 65,43	H 8,41	-OCH ₃	5,63%
$C_{30}H_{46}O_{10}$ (566,67)	„	„ 63,58	„ 8,19	„	5,47%
$C_{32}H_{48}O_{10}$ (592,70)	„	„ 64,84	„ 8,16	„	5,23%
	Gef.	„ 64,77; 64,95	„ 8,17; 8,10	„	5,80%

Legal-Reaktion: positiv (rotorange); *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : braunrot (1'), rot (2'), schmutzig lila (5'), hellbraun (10'), hellbraungrau (30'), hellgrau (60'). Das UV.-Absorptionsspektrum (siehe Kurve theoret. Teil) zeigte nur ein Maximum bei ca. 215 m μ und $\log \epsilon = 4,22$ (ber. auf $C_{30}H_{44}O_9$). Glykosid Nr. 800 gab auf Formamid-Filterpapier bei der Chromatographie nur einen Fleck. Es ist relativ gut löslich in Methanol, schwer in Aceton und Äther.

Glykosid Nr. 795. 19,4 g Chloroformextrakt aus 500 g Samengemisch¹⁾ wurden an 500 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Fraktionen 1—3 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 30—50% Chloroformgehalt) gaben 30 mg amorphes Material (ätherlöslich). Die Fraktionen 4—6 (3,72 g, eluiert mit Benzol-Chloroform (40:60)) gaben aus Methanol-Äther 1,62 g Intermediosid. Aus den Mutterlaugen (besonders von Fraktion 6) liessen sich durch mechanisches Auslesen unter der Lupe ca. 20 mg rohes Glykosid 795 in groben Körnern vom Smp. 145—152° abtrennen. Die verbleibenden Mutterlaugen gaben aus Methanol-Äther noch 600 mg rohes Kristallinat Nr. 790.

¹⁾ Gesammelt von Herrn M. A. Ramalho, Quilengues (Angola), im Sommer 1949. Extrahiert 15. 5. 50. Die Samen dürften zur Hauptsache von *S. intermedium* stammen, gemischt mit verwandten Arten. Die Aufarbeitung von 500 g gab 111,5 g (d. s. 22,3%) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 8,6 g (1,72%) Ätherextrakt, 19,4 g (3,88%) Chloroformextrakt und 7,9 g (1,58%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Aus dem Ätherextrakt wurden die folgenden Kristalle isoliert: 1,943 g (0,3886%) Sarverosid, 0,383 g (0,0766%) Intermediosid und 0,075 g (0,015%) Kristallinat Nr. 790.

Die Fraktionen 7–9 (1,025 g, eluiert mit Benzol-Chloroform (40:60)) gaben aus Methanol-Äther zuerst 45 mg Körner vom Smp. 136–138° (Kristallinat Nr. 790 ?). Aus den Mutterlaugen langsam rohes Glykosid Nr. 795 in groben Körnern vom Smp. 144–151°; diese gaben 170 mg reines Produkt. Die letzten Mutterlaugen lieferten noch 90 mg Kristallgemische.

Die Fraktionen 10–27 (7,56 g, eluiert mit Benzol-Chloroform (40:60), reinem Chloroform und Chloroform-Methanol von 0,5–2% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 2,35 g reines Panstrosid und 0,57 g etwas weniger reine Kristalle.

Die Fraktionen 28–32 (1,87 g, eluiert mit Chloroform-Methanol von 2–4% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther langsam 0,4 g Glykosid Nr. 800 (umkristallisiert aus Dioxan-Aceton).

Das Rohprodukt (Körner vom Smp. 144–150°) wurde zuerst aus Methanol-Äther umkristallisiert (Smp. 150–158°). Aus Methanol durch Zusatz von heissem Wasser und rasches Wegkochen des Methanols in der Hitze quadratische Blättchen, Smp. 155–172° (dieses Präparat diente zur Aufnahme des Spektrums).

Das Analysenpräparat wurde in Methanol gelöst, mit Benzol versetzt und im Vakuum völlig getrocknet. Der Schaum gab aus wenig Aceton quadratische Plättchen, Smp. ebenfalls 155–172°; $[\alpha]_D^{20} = -39,0^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,7443$ in Methanol).

17,454 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = -0,68^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 6 Std. über P₂O₅ bei 0,01 Torr und 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Gewichtsverlust 3,21% (für C₃₀H₄₆O₉, H₂O (568,69) ber. 3,17%).

4,113 mg Subst. gaben 9,850 mg CO₂ und 3,165 mg H₂O (OAB)

5,870 mg Subst. verbr. 3,239 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C ₃₀ H ₄₆ O ₉	Ber. C 65,43	H 8,41	– OCH ₃ 5,63%
(550,67)	Gef. „ 65,35	„ 8,61	„ 5,71%

Legal-Reaktion: positiv (rot); Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau). Mit 84-proz. H₂SO₄ wurden die folgenden Färbungen erhalten: braun-schwarz (im ersten Moment), olivbraun mit Gelbstich (1–2'), braun (10'), kastanienbraun (30'), braungrau (60'), grau (90'). Das UV.-Absorptionsspektrum ist im theoret. Teil angegeben.

Die Mikroanalysen wurden teilweise im Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt, Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), teilweise bei Frau Dr. M. Sobotka und Herrn Dozent Dr. E. Wiesenberger, Graz (S.W.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Beschaffung authentischer Samen von *Strophanthus intermedius Pax* wird beschrieben. Die Samen gaben nach Einwirkung des wasserlöslichen Teils der darin enthaltenen Fermente reichliche Mengen von Glykosiden, aus denen sich bisher vor allem Intermediosid (1,46%) und Panstrosid (0,88%) isolieren liessen. Daneben wurde eine kleine Menge eines neuen Glykosids Nr. 800 isoliert sowie reichliche Mengen eines Kristallisats Nr. 790, das sich als Mischkristallinat von 3–4 Stoffen erwies und das bisher noch nicht vollständig getrennt werden konnte.

Pharmazeutische Anstalt und
Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.