

68. Vergleich dreier Samenproben von Sarmentogenin liefernden *Strophanthus*-Varianten mit Hilfe von Papierchromatographie.

Glykoside und Aglykone, 72. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(30. I. 51.)

Kürzlich wurde über die *Strophanthus* spec. *sarmentogenifera* Nr. MPD 50 berichtet²⁾), die später genauer beschrieben werden soll. Aus den Samen dieser Art oder lokalen Variante konnten 0,36% Sarmentocymarin isoliert werden. Das ist ungefähr ebensoviel wie *Jacobs & Heidelberger*³⁾ sowie *Katz*⁴⁾ aus nicht sicher identifizierten Samenarten erhielten, die als *S. sarmentosus* angesehen wurden. Eine relativ hohe (aber nicht genau angegebene) Ausbeute scheinen auch *Tschesche & Bohle*⁵⁾ bei einer ebenfalls nicht genau definierten Handelsdroge erhalten zu haben.

Da wir über 3 Samen von dem Material verfügten⁶⁾, das Dr. *Munch* an *Jacobs & Heidelberger*³⁾ geliefert hatte und auch noch über einige Samen der von Dr. *Katz*⁴⁾ verwendeten Probe Nr. BSAK 11247, so war es von Interesse, diese mit den frischen Samen Nr. MPD 50 zu vergleichen⁷⁾. Farbreaktionen²⁾ an mikroskopischen Schnitten waren bei allen 3 Proben äusserst ähnlich, können jedoch nicht als Beweis dafür angesehen werden, dass es sich bei allen 3 Proben um dieselbe Art oder Variante gehandelt hat¹²⁾. Schlüsse von erheblichem Gewicht würden chemische Befunde erlauben. Nr. MPD 50 enthält ca. 0,12% eines neuen Glykosids, das vorläufig als Subst. Nr. 799 bezeichnet wurde und das bisher in keiner andern *Strophanthus*art angetroffen wurde.

1) 71. Mitteilung: *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 521 (1951).

2) *J. v. Euw, F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 413 (1951).

3) *W. A. Jacobs & M. Heidelberger*, *J. Biol. Chem.* **81**, 765 (1929).

4) *A. Katz*, *Helv.* **31**, 993 (1948).

5) *R. Tschesche & K. Bohle*, *B.* **68**, 423 (1935); **69**, 2479 (1936).

6) Wir danken Herrn *J. Monachino*, Botanical Gardens, New York, auch hier bestens für dieses Material.

7) Sarmentocymarin findet sich in Spuren auch in *S. sarmentosus P. DC.* aus dem östlichen Teil der Elfenbeinküste, Togo, Goldküste und Nigeria, ferner mit 0,06–0,2% in *S. Gerrardii Staph.*⁸⁾, *S. Courmontii Sacl.*⁹⁾ ¹⁰⁾ und *S. Petersianus Klotzsch*¹¹⁾. Ausser im letztgenannten ist es von Sarverosid begleitet.

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

9) *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1006 (1950).

10) *J. W. Rothrock, E. E. Howe, K. Florey & M. Tischler*, *Am. Soc.* **72**, 3827 (1950).

11) *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 1551 (1950).

12) Weitergehende Schlüsse lassen sich auf Grund genauer morphologischer und histologischer Untersuchungen ziehen. Vgl. *W. Youngken & V. H. Simonian*, *J. Am. Pharmac. Assoc.* **39**, 615 (1950).

Die von *Zaffaroni* und Mitarbeitern¹⁾ entwickelte Methode der Chromatographie von Steroiden auf mit Formamid getränktem Filterpapier wurde kürzlich der Untersuchung von Strophanthussamen angepasst²⁾. Sarmentogenin und Substanz Nr. 799 lassen sich mit dieser Methode leicht in einem einzigen Samen nachweisen³⁾. Eine Durchschnittsprobe ($\frac{1}{3}$ des Extraktes aus 10 Samen) von Nr. MPD 50 gab das in Figur I, 5 wiedergegebene Bild mit 2 Hauptflecken, die dem nebenher (Fig. I, 3/21) chromatographierten Gemisch von Nr. 799 (21) und Sarmentogenin (3) entsprechen. Ein ganz schwächer Fleck eines schneller laufenden Glykosids dürfte von Spuren von Subst. Nr. 762 herrühren. Dieser Stoff ist aus MPD 50 bisher präparativ nicht isoliert worden, scheint aber spurenweise darin vorzukommen. Wir haben hierauf die Extrakte aus drei Einzelsamen von MPD 50 analog chromatographiert. Zwei davon gaben ein Bild, das mit Figur I, 5 weitgehend übereinstimmte⁴⁾, wobei in einem Fall der für Sarmentogenin charakteristische Fleck relativ schwach war. Beim dritten Samen fehlten die den Substanzen Nr. 799 und Nr. 762 entsprechenden Flecke und nur der Sarmentogeninfleck war stark. Vorläufig lässt sich nicht entscheiden, ob dies Resultat auf dem verschiedenen Reifegrad der Samen beruht oder ob ein Gemisch verschiedener Varianten vorlag⁵⁾.

Herstellung der Extrakte und Chromatographie geschah genau wie früher⁶⁾ beschrieben. Als mobile Phase diente reines Chloroform. Dauer 24 Stunden.

Nach diesen Vorversuchen wurde je ein Samen des von Dr. *Munch* stammenden Materials (siehe Fig. III, 7) und der von Dr. *Katz* benützten Samen (siehe Fig. II, 6) analog chromatographiert. Diese zwei Samen gaben ein sehr ähnliches Resultat⁷⁾. Ausser sehr langsam laufendem Material (Sarmentosidgemisch⁸⁾) wurden in beiden Fällen je 4 Flecke erhalten, von denen sich die 3 langsamer laufenden den Stoffen Subst. Nr. 799 (21), Sarmentocymarin (3) und Subst. Nr. 762 (4) zuordnen lassen. Der sehr schwache, am raschesten laufende Fleck liess sich bisher nicht eindeutig zuordnen, der Lage nach würde er ungefähr Emicymarin entsprechen. — Merkliche Unterschiede ergaben sich zwar in der Fleckenintensität, so war der Subst. Nr. 799 (21) zugeordnete Fleck bei Figur II, 6 (Nr. BSAK 11247, von Dr. *Katz* verwendetes Material) nur relativ schwach, während der für Sarmentogenin charakteristische Fleck bei Figur III, 7 (Material von Dr. *Munch*) nur schwach aber deutlich war. — Nach den merklichen Unterschieden, die wir bei MPD 50 in den Resultaten verschiedener Einzelsamen beobachten konnten, möchten wir aber solchen Intensitätsunterschieden keine zu grosse Bedeutung beimesse.

¹⁾ *A. Zaffaroni, R. B. Burter & F. H. Kentmann, J. Biol. Chem. 177, 109 (1949); Science 111, 6 (1950).*

²⁾ *O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).* Es war beabsichtigt dort zu erwähnen, dass die Papierchromatographie gewisser herzaktiver Glykoside bereits von *F. Jaminet, Journ. de Pharmacie de Belgique* Nr. 9—10 (1950) beschrieben, wurde. Diese Bemerkung ist aus Versehen in Fussnote 2, *Helv. 34, 18 (1951)* eingesetzt worden.

³⁾ Bei der Vorbereitung der Extrakte wurde mild hydrolysiert. Die leicht spaltbaren Glykoside (Sarmentocymarin, Sarverosid, Nr. 761 usw.) werden dabei quantitativ in Aglykone übergeführt, die schwer spaltbaren (Nr. 762 und Nr. 799) bleiben unverändert.

⁴⁾ Bei den Chromatogrammen dieser 3 Einzelsamen waren auch die vom Sarmentosidgemisch herrührenden Flecken deutlich sichtbar.

⁵⁾ Nach neuer Ernte sollen verschiedene Samen einzelner Pflanzenindividuen verglichen werden.

⁶⁾ *O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 521 (1951).*

⁷⁾ Der Versuch in Figur III zeigt, absolut gemessen, andere Laufstrecken, was für das Resultat unerheblich ist.

⁸⁾ Dies ist normalerweise auch in MPD enthalten. In Figur I, 5 ist es abwesend, weil dieser Extrakt etwas stärker vorgereinigt wurde. Die Hauptmenge der Sarmentoside bleibt beim Ausschütteln mit Chloroform in der wässrigen Phase und daher haben diese Flecke für den Vergleich hier kein Interesse.

Bemerkenswert scheint uns, dass Substanz Nr. 799 in allen drei Samenproben nachweisbar ist und dass die Einzelsamen aus Material Dr. *Munch* sowie BSAK 11247 qualitativ ein identisches Resultat gaben. Sie enthalten eine Spur eines rasch laufenden Glykosids oder

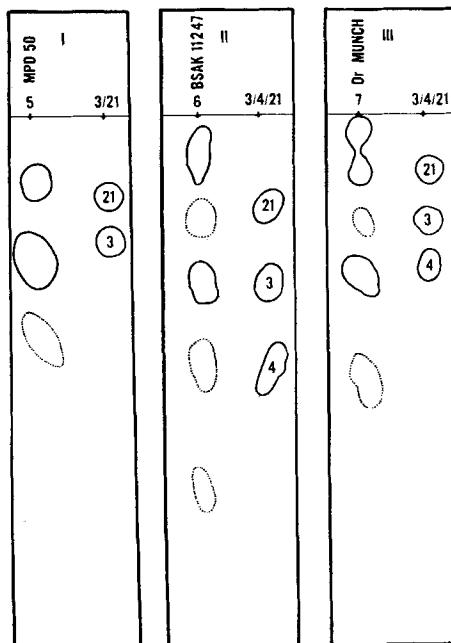


Fig. I.

Fig. II.

Fig. III.

Fig. I.

Kolonne 5: 0,75 mg (= $\frac{1}{3}$) des Extraktes aus 10 Samen (= 200 mg) *S. spec. sarmentogenifera* Nr. MPD 50.

Kolonne 3/21: Mischung von je 0,03 mg Sarmentogenin (liefert Fleck 3) und Subst. Nr. 799 (liefert Fleck 21).

Fig. II.

Kolonne 6: Extrakt aus 1 Samen (= 23 mg) *S. spec. sarmentogenifera* Nr. BSAK 11247 (das von Dr. *Katz* zur Isolierung von Sarmentocymarin benützte Material).

Kolonne 3/4/21: Mischung von je 0,01 mg Sarmentogenin (liefert Fleck 3), Subst. Nr. 799 (liefert Fleck 21) und Subst. Nr. 762 (liefert Fleck 4).

Fig. III.

Kolonne 7: Extrakt aus 1 Samen (= 16,5 mg) der von Dr. *Munch* an Dr. *Jacobs* gelieferten Samen.

Kolonne 3/4/21: Wie bei Figur II.

Aglykons, das bei MPD 50 nicht beobachtet wurde. Dieses rein chemische Resultat spricht dafür, dass die von Dr. *Munch* an *Jacobs* gesandte *Strophanthus*-Variante mit der von Dr. *Katz* benützten Nr. BSAK 11247 identisch ist und dass auch unsere Nr. MPD 50

dieser Variante äusserst ähnlich, mit ihr aber vielleicht nicht ganz identisch ist¹).

Zusammenfassung.

Die Papier-Chromatographie der Extrakte aus Einzelsamen von Strophanthusvarianten, die ca. 0,4% Sarmentocymarin enthalten, wird beschrieben.

Je ein Same des von Dr. *Munch* an Dr. *Jacob*'s gelieferten Materials sowie der von Dr. *Katz* untersuchten Variante Nr. BSAK 11247 gaben ein fast gleiches Resultat. Ausser dem Fleck, der Sarmentogenin anzeigen, konnten die für die Substanzen Nr. 799 und Nr. 762 charakteristischen Flecke erhalten werden sowie ein weiterer, der Spuren einer rascher laufenden Komponente entspricht.

Eine aus 10 Samen der Variante Nr. MPD 50 gewonnene Durchschnittsprobe lieferte starke Flecke für Sarmentogenin und Substanz Nr. 799 sowie einen schwachen, der wahrscheinlich Substanz Nr. 762 entspricht. Die Extrakte von drei Einzelsamen dieser Variante gaben teilweise ein etwas anderes Resultat. In einem Samen fehlten die für Nr. 762 und 799 typischen Flecke.

Dieses Resultat spricht dafür, dass der Einzelsame aus Dr. *Munch*'s Material sowie derjenige von Nr. BSAK 11247 von identischen Strophanthus-Varianten stammen. Die Samen Nr. MPD 50 sind möglicherweise nicht völlig einheitlich. Die Hauptkomponente dürfte der obigen Variante sehr ähnlich sein, ist aber vielleicht mit ihr nicht völlig identisch.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

69. Zur Synthese der 3-Oxy-antrhanilsäure

von B. Hegedüs.

(30. I. 51.)

I. Theoretischer Teil.

Die 3-Oxy-antrhanilsäure (VII) hat in der letzten Zeit eine grössere Bedeutung erlangt, da sie als Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Tryptophans in Nicotinsäure auftritt²).

¹⁾ Eine Identität wäre leicht möglich, wenn die in den Figuren II, 6 und III, 7 in Spuren nachgewiesene, rasch laufende Komponente entweder ein Kunstprodukt darstellt oder ein Umwandlungsprodukt, das im Laufe der Jahrzehntelangen Lagerung dieser zwei Samenproben entstanden ist.

²⁾ Siehe hierzu z. B. *Nyc & Mitchell*, Proc. Nat. Acad. Sc. **34**, 1 (1948); *Albert, Scheer & Deuel*, J. Biol. Chem. **175**, 479 (1948); *Heidelberger, Gullberg, Morgan & Lepkowsky*, J. Biol. Chem. **175**, 471 (1948); **176**, 1461 (1948); *Wiss & Hatz*, Helv. **32**, 532 (1949).