

98. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus arnoldianus* *De Wild. et Th. Dur.*

Glykoside und Aglycone, 145. Mitteilung¹⁾

von O. Schindler und T. Reichstein.

(7. IV. 55.)

Strophanthus arnoldianus ist eine besonders im Belgisch Kongo heimische *Strophanthus*-Art, die bisher chemisch nicht genau untersucht wurde. Rothrock & Mitarb.²⁾ konnten aus den Samen nach saurer Hydrolyse kleine Mengen von Strophanthidol isolieren. Ruppel & Turkovic³⁾⁴⁾ isolierten aus frischen Blättern ein Glykosid „CB II“ vom Smp. 140°, $[\alpha]_D^{25} = +21,2^\circ$ (in Methanol), und aus unreifen Samen ein Glykosid „CB I“ vom Smp. 188–190° (keine Drehung angegeben), dessen Analysen auf $C_{30}H_{44-46}O_{10}$ passten⁵⁾. Die angegebenen Farbreaktionen lassen es als möglich erscheinen, dass in beiden Fällen Cymarin oder ein Mischkristallat von viel Cymarin mit wenig Cymaryl vorlag⁶⁾. Weitere Angaben konnten wir in der Literatur nicht finden.

Beschaffung des Samenmaterials. Für die vorliegende Untersuchung standen uns zunächst 170 g reife Samen von *Strophanthus arnoldianus* zur Verfügung, die wir den freundlichen Bemühungen von Pater H. Callens, Direktor des Jardin Botanique de Kisantu (Congo Belge), verdanken. Sie wurden im Sommer 1952 in der Umgebung von Kisantu gesammelt. R. P. Callens sandte auch ein Herbarmuster an Herrn J. Monachino, das von ihm mit dem Typus verglichen und als authentischer *S. arnoldianus* identifiziert wurde⁷⁾. — Eine weitere Probe (35 g) reifer Samen wurde uns von Herrn R. Major, Merck & Co., Rahway, N. J., freundlichst zugesandt, doch konnte sie noch nicht analysiert werden.

¹⁾ 144. Mitteilung, H. R. Urscheler & Ch. Tamm, Helv. **38**, 865 (1955).

²⁾ J. W. Rothrock, E. E. Howe, K. Florey & M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3827 (1950).

³⁾ E. Ruppel & I. Turkovic, J. Pharmac. Belgique **33**, 135, 227 (1951).

⁴⁾ E. Ruppel & I. Turkovic, J. Pharmac. Belgique **36**, 95 (1954).

⁵⁾ Das verwendete Pflanzenmaterial wurde zuerst³⁾ als *S. preussii* angesehen und erst später⁴⁾ als *S. arnoldianus* identifiziert.

⁶⁾ Diese zwei Glykoside lassen sich durch Kristallisation kaum vollständig trennen. Sie besitzen allerdings die Formeln $C_{30}H_{44}O_9$ und $C_{30}H_{46}O_9$, geben aber ohne besonders sorgfältige Trocknung bei der Analyse leicht zu tiefe C-Werte. Cymarin zeigt auch je nach Trocknung und Bestimmungsart sehr verschiedene Schmelzpunkte.

⁷⁾ Wir möchten R. P. Callens sowie Herrn J. Monachino, Herbarium des Botanical Garden New York, auch hier unseren besten Dank für ihre Mühe und Hilfe aussprechen.

Extraktion der Samen und Vortrennung der Extrakte. 150 g Samen wurden genau wie früher beschrieben¹⁾ mit Fermen-tierung extrahiert und ergaben die folgenden Mengen an Extrakten:

45,4 g (30,2%)	Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen)
0,323 g (0,215%)	Ätherextrakt gereinigt ²⁾
0,534 g (0,355%)	Chloroformextrakt
0,275 g (0,184%)	Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt
0,944 g (0,630%)	Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt

Untersuchung des Ätherextrakts. Dieser zeigte im Papier-chromatogramm (Nr. 1 in Fig. 1) nur einen Fleck, dessen Laufstrecke derjenigen von Cymarin entsprach. Nach Chromatographie an Al_2O_3 liessen sich aus 308 mg Extrakt (entspr. 143 g Samen) 78 mg analysen-reines Cymarin gewinnen, das sich im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 4 in Fig. 1) als einheitlich erwies. Es wurde hier aus Aceton-Äther in einer hochschmelzenden Form (Smp. 200–206°) erhalten und als krist. Acylderivat charakterisiert.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Dieser Extrakt gab im Papierchromatogramm (Nr. 5 in Fig. 1 und 2) drei Flecke, von denen die beiden am raschesten wandernden Cymarin und Cymarol zugeordnet werden konnten. Der dritte Fleck zeigte eine Wanderungsgeschwindigkeit ähnlich wie Emicyamarin, war aber wahrscheinlich nicht einheitlich (siehe unten). Chromatographische Auf-trennung des Chloroformextrakts (520 mg entspr. 147 g Samen) an Al_2O_3 in 23 Fraktionen gab (aus Fr. 5–8) 53 mg Kristallgemisch von Cymarin mit Cymarol, das nach dem Resultat der Trennung mit Reagens T von *Girard & Sandulesco*³⁾⁴⁾ aus ca. gleichen Teilen dieser zwei Glykoside bestand. Das aus den aldehydfreien Anteilen erhaltene krist. Cymarol war nach Smp., Mischprobe, Drehung und Farb-reaktionen mit authentischem Material identisch und im Papier-chromatogramm (Nr. 6 in Fig. 1) einheitlich. — Die weiteren Frak-tionen kristallisierten nicht, wurden aber noch im Papierchromato-gramm geprüft. Die Fraktionen 9–14 (Nr. 9 in Fig. 2) gaben zwei Flecke mit Laufstrecken ähnlich wie Emicyamarin und k-Strophanthin- β . Die Fraktionen 15–18 (Nr. 11 in Fig. 2) gaben nur einen Fleck mit Laufstrecke ähnlich wie Emicyamarin. Die Fraktionen 19–23 (Nr. 12 in Fig. 2) gaben ebenfalls nur einen Fleck, der wenig lang-samer lief als Emicyamarin. Es ist somit wahrscheinlich, dass dieser Extrakt noch kleine Mengen k-Strophanthin- β und eines zweiten Glykosids enthält, das vielleicht mit Emicyamarin identisch ist. Da Emicyamarin nach Chromatographie leicht kristallisiert, aber auch nach Impfen nicht isoliert werden konnte, dürften, wenn überhaupt, nur sehr kleine Mengen davon anwesend gewesen sein.

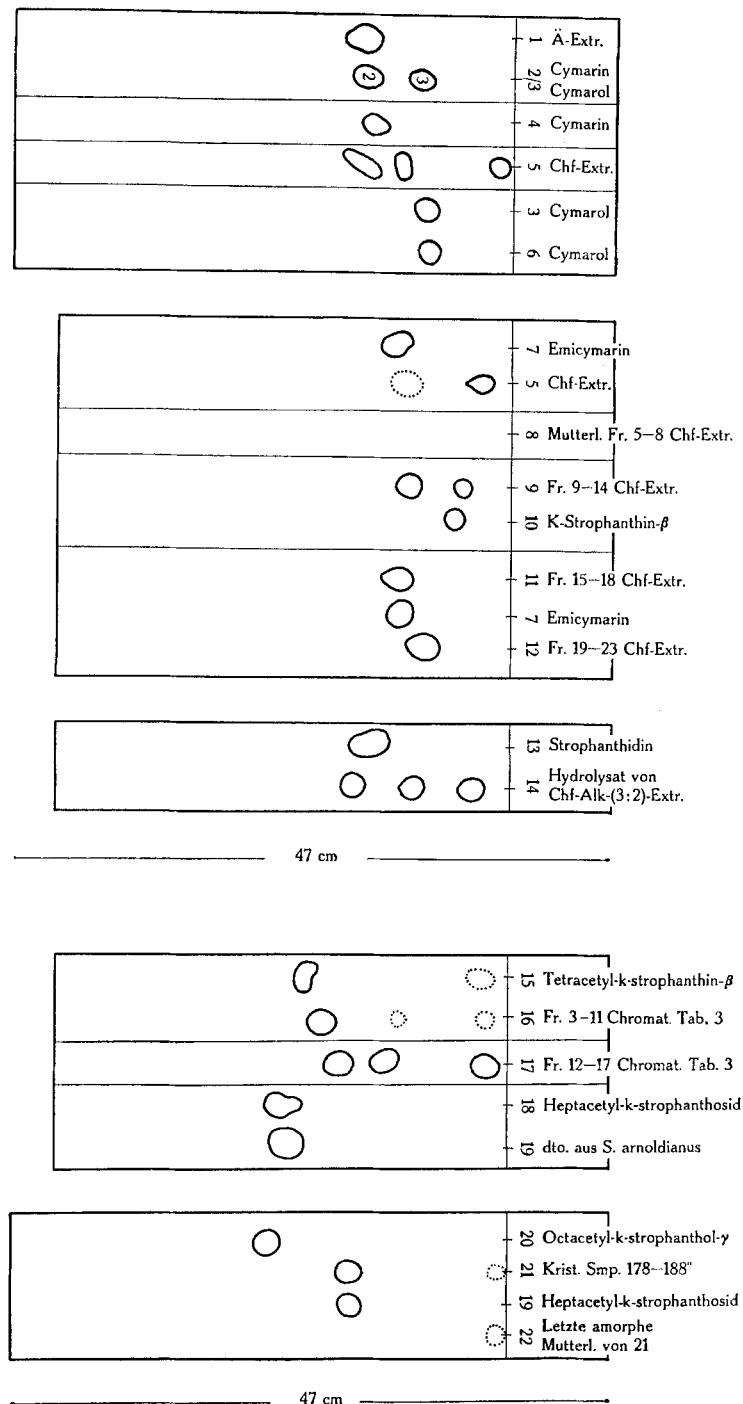
¹⁾ J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1821 (1951).

²⁾ Durch Verteilung zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther, vgl. O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **35**, 673 (1952). ³⁾ A. Girard & G. Sandulesco, Helv. **19**, 1095 (1936).

⁴⁾ Methode für Trennung von Cymarin und Cymarol siehe O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 521 (1951).

Stationäre Phase überall entsäuertes Formamid; die bewegliche Phase sowie die Zeitdauer sind unter den Fig. angegeben. Temp. überall ca. 220.

Beispiele zur Papierchromatographie.



Die durch senkrechte Striche voneinander getrennten Nummern sind nicht auf denselben Papierstreifen gelaufen, so dass die absoluten Laufstrecken nicht immer vergleichbar sind.

1. 0,15 mg gereinigter Ätherextrakt aus *S. arnoldianus*.
2. 0,03 mg Cymarin aus *S. kombe*.
3. 0,03 mg Cymarol aus *S. kombe*.
4. 0,03 mg Cymarin aus *S. arnoldianus*.
5. 0,25 mg Chloroformextrakt aus *S. arnoldianus*.
6. 0,03 mg Cymarol aus *S. arnoldianus*.
7. 0,03 mg Emicymarin authentisch aus *S. eminii*.
8. 0,05 mg Mutterlauge aus Frakt. 5–8 des in Tabelle 2 beschriebenen Chromatogramms (Chf-Extr.).
9. 0,05 mg amorphe Fr. 9–14 des in Tabelle 2 beschriebenen Chromatogramms (Chf-Extr.).
10. 0,03 mg k-Strophanthin- β aus *S. kombe* (Präparat *A. Stoll*).
11. 0,05 mg amorphe Fr. 15–18 des in Tabelle 2 beschriebenen Chromatogramms (Chf-Extr.).
12. 0,05 mg amorphe Fr. 19–23 des in Tabelle 2 beschriebenen Chromatogramms (Chf-Extr.).
13. 0,03 mg Strophanthidin aus *S. kombe*.
14. 0,05 mg Chloroformauszug aus saurer Hydrolyse von Chf-Alk-(3:2)-Extr. von *S. arnoldianus*.
15. 0,03 mg Tetracetyl-k-strophanthin- β (Präparat *A. Stoll*).
16. 0,05 mg amorphe Fraktionen 3–11 des in Tabelle 3 beschriebenen Chromatogramms (acetylierter Chf-Alk-(2:1)-Extr.).
17. 0,05 mg amorphe Fraktionen 12–17 des in Tabelle 3 beschriebenen Chromatogramms (acetylierter Chf-Alk-(2:1)-Extr.).
18. 0,03 mg Heptacetyl-k-strophantosid (Präparat *A. Stoll*).
19. 0,03 mg Heptacetyl-k-strophantosid aus *S. arnoldianus*.
20. 0,03 mg Octacetyl-k-strophanthol- γ , teilsynthetisch.
21. 0,03 mg Kristalle von Smp. 178–188° aus Mutterlaugen von reinem Heptacetyl-k-strophantosid aus Chf-Alk-(3:2)-Extr. von *S. arnoldianus*.
22. 0,10 mg letzte amorphe Mutterlauge des acetylierten Chf-Alk-(3:2)-Extr. aus *S. arnoldianus*.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts.
 Dieser Extrakt konnte nicht kristallisiert werden. Er wurde acetyliert, und das Gemisch der Acetate an Al_2O_3 chromatographisch getrennt. In Papierchromatogrammen (Nr. 16 und 17 in Fig. 4) wurden bei verschiedenen Fraktionen 3 Flecke erhalten, von denen der am raschesten laufende wahrscheinlich dem Tetracetyl-k-strophanthin- β entsprach. Kristalle konnten bisher nicht erhalten werden.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakts. Eine kleine Probe dieses Extrakts wurde sauer hydrolysiert, worauf sich im Papierchromatogramm (Nr. 14 in Fig. 3) Strophanthidin und zwei langsamer wandernde Flecken nachweisen liessen. Ein Teil des Extrakts (717 mg, entspr. 114 g Samen) wurde hierauf direkt zur Kristallisation angesetzt, worauf sich nach Impfen 546 mg krist. k-Strophantosid¹⁾ isolieren liessen. Zur Prüfung, ob daneben auch k-Strophanthol- $\gamma^2)$ anwesend war, wurden weitere 210 mg

¹⁾ *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis, Helv. **20**, 1484 (1937).*

²⁾ Dieses Glykosid wurde bisher noch nie aus *Strophanthus*-Samen isoliert, sondern nur teilsynthetisch aus k-Strophantosid bereitet von *E. Rabald & J. Kraus, Z. physiol. Chem. **265**, 39 (1940)*.

Extrakt (entspr. 33,4 g Samen) acetyliert. Aus dem rohen Acetat-gemisch (296 mg) liessen sich durch direkte Kristallisation 191 mg krist. Heptacetyl-k-strophanthosid¹⁾ isolieren. Papierchromatographisch liess sich weder in den Kristallen noch in der Mutterlauge (vgl. Nr. 21 und 22 in Fig. 5) Octacetyl-k-strophanthol- γ^2)³⁾ nachweisen. Nach dem präparativen Ergebnis enthielt der Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt somit zu mindestens 76% das Triglykosid k-Strophanthosid.

Auf die ganzen 150 g Samen umgerechnet, ergeben sich somit die folgenden Ausbeuten an krist. Glykosiden:

109 mg (0,073%)	Cymarin
27 mg (0,018%)	Cymarol
741 mg (0,494%)	k-Strophanthosid

Auffallend ist hier die hohe Ausbeute an Triglykosid, da dieses normalerweise von den Samenfermenten zu Cymarin hätte gespalten werden sollen. Entweder sind die Samen von *S. arnoldianus* daher sehr fermentarm, oder es waren die Fermente in dieser besonderen Samenprobe durch irgendeinen uns unbekannten Umstand zerstört worden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Samen von *S. arnoldianus* dieselben Glykoside enthalten wie *S. kombe* und *S. hispidus*, nur ist der Gehalt insgesamt merklich geringer.

Wir danken Herrn Prof. *A. Stoll*, Basel, für Vergleichspräparate von k-Strophanthin- β und k-Strophanthosid sowie der zugehörigen Acetate.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa \pm 2°, darüber etwa \pm 3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 70° und 0,02 Torr getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes bemerkt, 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Wasser, Ausschütteln mit Chloroform-Äther (1:3) oder anderem Lösungsmittel falls vermerkt, Waschen mit Wasser, verd. HCl, verd. Na₂CO₃ und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen. Al₂O₃ wurde nach früheren Angaben⁴⁾ ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit und bei 180° reaktiviert. Ausführung der Chromatogramme⁵⁾, der Papierchromatogramme⁶⁾⁷⁾, der *Keller-Kiliani*-Reaktion⁸⁾ und der Tüpfelprobe mit *Raymond's* Reagens⁸⁾ nach früheren Angaben.

¹⁾ *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis, Helv.* **20**, 1484 (1937).

²⁾ Dieses Glykosid wurde bisher noch nie aus *Strophanthus*-Samen isoliert, sondern nur teilsynthetisch aus k-Strophanthosid bereitet von *E. Rabald & J. Kraus, Z. physiol. Chem.* **265**, 39 (1940).

³⁾ Wir danken Herrn Dr. *S. Rohatgi* und Herrn Prof. *K. Meyer* für dieses Präparat.

⁴⁾ Nach *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv.* **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944).

⁵⁾ *T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Transact. Faraday Soc.* **7**, 305 (1949).

⁶⁾ *O. Schindler & T. Reichstein, Helv.* **34**, 108 (1951).

⁷⁾ *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv.* **37**, 680 (1954).

⁸⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein, Helv.* **31**, 883 (1948).

Extraktion der Samen (ausgeführt am 3. Okt. 1952).

Die Samen zeigten im Durchschnitt ein Gewicht von 16,2 mg und folgende Masse: Länge 10,8 mm, Breite 2,8 mm, Dicke 1,1 mm. Sie waren hellbraun, dicht und kurz behaart. Beim Zerkauen zeigten sie stark bitteren Geschmack.

150 g Samen wurden genau wie früher beschrieben¹⁾ extrahiert²⁾ und gaben:

Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen)	44,5	(29,7%)
Ätherextrakt roh 1,239 g, daraus ³⁾		
Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen)	0,9 g (total 45,4 g entspr. 30,2%)	
Ätherextrakt gereinigt	0,323 g (0,215%)	
Chloroformextrakt	0,534 g (0,355%)	
Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt	0,275 g (0,184%)	
Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt	0,944 g (0,630%)	

Alle Extrakte (außer dem Petrolätherextrakt) zeigten stark bitteren Geschmack und gaben stark positive *Kedde*-Reaktion. Die verbliebene wässrige Phase war nicht mehr bitter, zeigte mit *Raymond*-Reagens nur noch eine braune Färbung und wurde verworfen.

Untersuchung des Ätherextrakts. Dieser gab im Papierchromatogramm (Nr. 1 in Fig. 1) nur einen Fleck entspr. Cymarin 0,308 g Extrakt (entspr. 143 g Samen) wurden an 9,0 g Al_2O_3 chromatographiert, zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 30 cm³ der in Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel.

Tabelle 1.
Chromatographie des Ätherextrakts⁴⁾.

Frak-tions-nummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Smp. (aus Methanol-Äther)
1—4	Bz-Chf (1:1)	29	amorph (ölig)
5—6	Bz-Chf (1:4)	2	amorph (ölig)
7—9	Chf	8	140—146°
10—13	Chf-Me (99,5:0,5)	111	145—150°
14—15	Chf-Me (99:1)	14	138—147°
16—17	Chf-Me (98:2)	24	amorph
18—19	Chf-Me (96:4)	33	amorph
20—21	Chf-Me (92:8)	16	amorph
22	Chf-Me (85:15)	10	amorph
23	Chf-Me (70:30)	10	amorph

Die Fraktionen 7—15 gaben aus Methanol-Äther insgesamt 100 mg rohes Cymarin (im Papierchromatogramm einheitlich). Andere Kristalle liessen sich nicht fassen.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Dieser gab im Papierchromatogramm (Nr. 5 in Fig. 1 und 2) drei Flecke. 0,520 g Extrakt (entspr. 147 g Samen) wurden an 15 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 50 cm³ der in Tab. 2 genannten Lösungsmittel.

¹⁾ J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1821 (1951).

²⁾ Gewinnung des Chf-Alk-(3:2)-Extrakts nach Halbsättigung mit Na_2SO_4 wie dort¹⁾ bei „Prüfung auf Ouabain“ beschrieben.

³⁾ Trennung nach O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **35**, 673 (1952).

⁴⁾ Hier und im folgenden Text gelten die folgenden Abkürzungen: Bz = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Åac = Äthylacetat.

Tabelle 2.
Chromatographie des Chloroformextrakts.

Frak-tions-nummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Methanol-Äther	Papierchromatogramm
			Flecke	Nummer
1—2	Bz-Chf (1:4)	5	amorph	
3—4	Chf	1	amorph	
5	Chf-Me (99:1)	53	140—148°	2
6—8	Chf-Me (99:1)	41	210—225°	2
9—14	Chf-Me (98:2)	68	amorph	2
15—18	Chf-Me (96:4)	48	amorph	1
19—21	Chf-Me (92:8)	33	amorph	
22—23	Chf-Me (85:15)	25	amorph	1
24	Chf-Me (70:30)	8	amorph	

Die Fraktionen 1—4 wurden nicht untersucht.

Die Fraktionen 5—8 gaben aus Methanol-Äther insgesamt 53 mg Kristalle (Smp. 140—148° sowie Smp. 210—225°), die sich nach Papierchromatogramm als Gemisch von Cymarin mit Cymarol erwiesen (Trennung siehe unten). Die Mutterlaugen enthielten nach Papierchromatogramm (Nr. 8 in Fig. 2) keine langsamer wandernden Anteile.

Aus den weiteren Fraktionen liessen sich bisher auch nach Impfen mit Emicymarin keine Kristalle erhalten. Im Papierchromatogramm gaben die Fraktionen 9—14 zwei Flecke (Nr. 9 in Fig. 2) mit Laufstrecken ähnlich wie Emicymarin und k-Strophanthin-β, während bei den Fraktionen 15—18 nur ein Fleck (Nr. 11 in Fig. 2) mit Laufstrecke wie Emicymarin gefunden wurde. Auch die Fraktionen 19—23 gaben nur einen Fleck (Nr. 12 in Fig. 2), der ganz wenig langsamer lief als Emicymarin.

Trennung des Kristallgemisches aus den Fraktionen 5—8 des Chloroformextrakts¹⁾. 37 mg des Kristallgemisches (entspr. 103 g Samen) in 0,5 cm³ abs. Alkohol wurden mit 17 mg Reagens T in 0,3 cm³ Methanol und 0,05 cm³ Eisessig 16 Std. bei 18° stehengelassen. Dann wurde mit 5 g Eis versetzt und viermal mit je 5 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit 2 cm³ Eiswasser, dann mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformauszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 18 mg aldehydfreie Anteile (= Cymarol, siehe unten).

Die wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden vereinigt, mit 0,7 cm³ konz. HCl und 15 cm³ Chloroform versetzt und 5 Tage auf der Maschine geschüttelt. Es wurde abgetrennt und noch viermal mit je 5 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die wie oben gewaschenen und getrockneten Chloroformlösungen gaben beim Eindampfen im Vakuum 14 mg Aldehyde (= rohes Strophanthidin entspr. 19 mg Cymarin). Diese lieferten aus Methanol-Äther 8 mg reines Strophanthidin, Smp. 154—158°/238—245°. Authentisches Strophanthidin und die Mischprobe schmolzen gleich.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts. Dieser Extrakt liess sich aus wenig Wasser auch nach Impfen mit k-Strophanthin-β nicht kristallisieren. 0,329 g Extrakt wurden mit 2 cm³ abs. Pyridin und 1,5 cm³ Acetanhydrid 20 Std. auf 36° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 200 mg neutrales Rohprodukt, das an 6 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 20 cm³ der in Tab. 3 genannten Lösungsmittel.

¹⁾ Ausführung nach O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 521 (1951).

Tabelle 3.
Chromatographie des acetylierten Chf-Alk-(2:1)-Extrakts.

Frak-tions-nummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand			Papierchromatogramm	Nummer
		Menge in mg	Habitus	Flecke Anzahl		
1—2	Bz	8	amorph			
3—4	Bz-Chf (3:1)		amorph	1 stark		
5—7	Bz-Chf (1:1)	54	amorph	2 sehr schwach	16 in Fig. 4	
8—11	Bz-Chf (1:4)		amorph			
12—15	Chf	53	amorph			
16—17	Chf-Me (99:1)	6	amorph	3	17 in Fig. 4	
18—19	Chf-Me (97:3)	2	amorph			
20	Chf-Me (90:10)		amorph			
21	Äac	4	amorph			

Aus keiner der eluierten Fraktionen liessen sich Kristalle isolieren, auch nicht nach Impfen mit Tetracyethyl-k-strophanthin- β .

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakts. a) *Saure Hydrolyse*. 17 mg Extrakt wurden in 1 cm³ Methanol mit 1 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum bei 20° entfernt, die wässerige Lösung 30 Min. auf 65° erwärmt und nach Abkühlen viermal mit je 2 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit je 0,5 cm³ Wasser, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Chloroformauszüge gaben beim Eindampfen 5,5 mg Rückstand. Dieser gab im Papierchromatogramm (Nr. 14 in Fig. 3) drei Flecke, von denen der am raschesten wandernde dem Strophanthidin entsprach.

b) *Direkte Kristallisation von k-Strophanthosid*. 717 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt (entspr. 114 g Samen) wurden in wenig abs. Alkohol gelöst, mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit k-Strophanthosid angeimpft, wobei die Kristallisation rasch einsetzte. Nach 24 Std. bei 20° wurde abgenutscht, mit Alkohol-Chloroform (1:8), Chloroform und Äther gewaschen. Ausbeute 546 mg Kristalle, Smp. 180—185°.

c) *Acetylierung*. 210 mg Chf-Alk-(3:2)-Extrakt (entspr. 33,4 g Samen) wurden 1 Std. bei 50° und 0,01 Torr getrocknet, mit 2,5 cm³ abs. Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid 20 Std. auf 35° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 296 mg neutrales Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 191 mg Heptacetyl-k-strophanthosid in kleinen Nadelchen, Smp. 178—188°, das nach Papierchromatogramm (Nr. 21 in Fig. 5) fast einheitlich, jedenfalls frei von Octacetyl-k-strophanthol- γ (Nr. 20 in Fig. 5) war. Auch in der Mutterlauge der Kristalle (Nr. 22 in Fig. 5) liess sich letzteres nicht nachweisen.

Identifizierung der isolierten Stoffe.

Cymarin aus *S. arnoldianus*¹⁾. Die 100 mg aus Ätherextrakt erhaltenen Rohkristalle gaben nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther 78 mg flache Nadeln, Smp. 200—206°; $[\alpha]_D^{19} = +38,0^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,1028 in Chf). Authentisches Cymarin gab in gleicher Weise kristallisiert ebenfalls die hochschmelzende Form. Die Mischprobe schmolz gleich. Die Kristalle waren auch nach Papierchromatogramm (Nr. 4 in Fig. 1) einheitlich und mit Cymarin (Nr. 2 in Fig. 1) identisch. *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv. Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄: hellgelb (0'), grüngelb (3'), graugrün (60'), blauer Niederschlag (2 Std.). Mit konz. H₂SO₄: braungelb (0'), braun grüngelb (3'), braun (1—2 Std.).

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn J. Gürler ausgeführt.

Acetylcymarin aus obigem Präparat. 30 mg Cymarin aus *S. arnoldianus* in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,25 cm³ Acetanhydrid 24 Std. auf 30° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 31 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 23 mg Nadeln, Smp. 179–182°. Aus Methanol-Äther lange feine Nadeln, Doppel-Smp. 182–186°/195–200°; $[\alpha]_D^{19} = +46,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,072$ in Chf). Authentisches Acetylcymarin und die Mischprobe schmolzen gleich.

Cymarol aus *S. arnoldianus*. Die 18 mg aldehydfreien Anteile (aus Chf-Extrakt) gaben aus Methanol-Äther 8 mg Cymarol in farblosen Prismen, Smp. 228–233°; $[\alpha]_D^{17} = +25,90^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,5631$ in 80-proz. Methanol). *Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau). Das Präparat war im Papierchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 1) einheitlich und mit Cymarol (Nr. 3 in Fig. 1) identisch. Authentisches Cymarol und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

k-Strophanthosid aus *S. arnoldianus*. Die aus dem Chf-Alk-(3:2)-Extrakt erhaltenen Kristalle wurden nochmals aus Methanol-Chloroform umkristallisiert und gaben sehr kleine Nadeln. Smp. nach 18 Std. Trocknung bei 22° ohne Vakuum über CaCl₂ 185–193°; $[\alpha]_D^{22} = +9,85^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0148$ in Methanol). Authentisches k-Strophanthosid und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Heptacetyl-k-strophanthosid aus *S. arnoldianus*. Die aus dem acetylierten Chf-Alk-(3:2)-Extrakt erhaltenen Kristalle wurden noch zweimal aus Methanol-Äther umkristallisiert. Der Smp. blieb bei 227–229° konstant; $[\alpha]_D^{25} = +9,80^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,89054$ in Benzol); $[\alpha]_D^{24} = +2,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0325$ in Chloroform).

3,920 mg Subst. gaben 8,311 mg CO₂ und 2,391 mg H₂O

C₅₆H₇₈O₂₆ (1167,18) Ber. C 57,63 H 6,74% Gef. C 57,86 H 6,83%

Ein Originalpräparat von Herrn Prof. A. Stoll zeigte in unserem Labor Smp. 227–229°; $[\alpha]_D^{23} = +10,30^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9753$ in Chloroform).

Die Mischprobe schmolz gleich. Auch die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 18 und 19 in Fig. 4) waren genau gleich.

Die Mikroanalyse wurde im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Strophanthus arnoldianus* *De Wild.* et *Th. Dur.* liessen sich nach Einwirkung des wasserlöslichen Anteils der darin enthaltenen Fermente Cymarin, Cymarol und k-Strophanthosid in krist. Form isolieren. Nach dem Resultat der Papierchromatographie war noch eine kleine Menge k-Strophanthin-β sowie ein weiteres Glykosid darin enthalten, das im Papierchromatogramm (im benützten System) eine ähnliche Laufstrecke zeigte wie Emicymarin. — — Die Samen enthalten somit dieselben Glykoside wie *S. kombe* und *S. hispidus*, aber in merklich geringerer Menge.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.