

## 114. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus tholloni* *Franch.* und *S. tholloni* var. *gardeniiflorus* (*Gilg*) *Monach.*

Glykoside und Aglykone, 146. Mitteilung<sup>1)</sup>

von J. von Euw, O. Schindler und T. Reichstein.

(27. IV. 55.)

*Strophanthus tholloni* *Franch.* ist eine besonders in Kamerun, Gabon und Belgisch-Kongo teilweise häufige *Strophanthus*-Art, die vorwiegend an Flussrändern, oft auf felsiger Unterlage wächst. Fig. 1 zeigt ein Herbarmuster mit Blüten, Fig. 2 eine Fruchthälfte, Fig. 3 einen Samen (vergrössert).

Nach *Staner*<sup>2)</sup> ist *S. tholloni* identisch mit dem mehr im Süden (Angola) und besonders in Ostafrika heimischen *S. gardeniiflorus* *Gilg*, doch wird dies nicht von allen Botanikern anerkannt. Nach *Monachino*<sup>3)</sup> darf letzterem der Rang einer selbständigen Variante zugekannt werden, so dass er im folgenden als *S. tholloni* var. *gardeniiflorus* (*Gilg*) *Monach.* bezeichnet wird.

Nach einer orientierenden Untersuchung durch *Bush & Taylor*<sup>4)</sup> mit Hilfe von Papierchromatographie sollen sowohl die Stammform wie die var. *gardeniiflorus* als Hauptglykosid Ouabain enthalten. Über andere chemische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. Wir beschreiben hier je eine vorläufige Analyse der Stammform sowie einer kleinen Samenprobe aus Angola, die höchst wahrscheinlich von der var. *gardeniiflorus* stammt in präparativem Maßstab. Über weitere Analysen wird später berichtet.

Beschaffung des Pflanzenmaterials. *Probe a.* 18 g gut ausgereifte aber relativ alte Samen verdanken wir Herrn Dr. A. Katz. Er erhielt sie als Geschenk von Herrn E. W. B. H. Milne-Redhead im Herbarium der Royal Botanical Gardens Kew<sup>5)</sup>. Bezeichnet als *S. gardeniiflorus*, Nr. M.-R. 3646, Coll. 13. Dez. 1937, Evergreen vegetation by R. Kamwano, Distr. of Moxico<sup>6)</sup> Angola (Chilunda-Name: Ulembé). Auf Grund der Provenienz sowie der Form der Blätter und Früchte ist Herr Milne-Redhead überzeugt, dass diese Probe zu *S. gardeniiflorus* zu stellen ist. Wegen Abwesenheit von Blüten wollte er jedoch keine absolute Garantie dafür übernehmen. Herr Monachino konnte das Material

<sup>1)</sup> 145. Mitteilung: O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **38**, 874 (1955).

<sup>2)</sup> P. Staner, Ann. Soc. Sc. Brux. **52**, B. 95 (1932); P. Staner & D. Michotte, Bull. Jardin Botan. de l'Etat Bruxelles **13**, 23 (1934).

<sup>3)</sup> Privatmitteilung von Herrn J. Monachino, Herbarium des Botanical Garden, New York, dem wir auch hier für seine Angaben bestens danken möchten.

<sup>4)</sup> I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

<sup>5)</sup> Wir möchten auch hier Herrn Milne-Redhead unseren besten Dank für dieses Material und seine wertvollen Angaben aussprechen.

<sup>6)</sup> Nach Angaben von Herrn Dr. P. Speiser existiert der Distrikt Moxico schon lange nicht mehr. Der Rio Kamwano gehört jetzt politisch zum Distr. Vila Luso.

von *Milne-Redhead* Nr. 3646 ebenfalls prüfen; auf Grund der Fruchtform kam er auch zum Schluss, dass es sich um die var. *gardenii* florus handelt.

*Probe b.* 1,95 kg reife Samen, die sicher der Stammform (*S. tholloni*) zugehören, erhielten wir von den Herren *H.* und *K. Zenker*, Bipindihof (Süd-Kamerun). Sie wurden vom 26. November bis 5. Dezember 1950 von beauftragten Pygmäen an den Ufern des Lokundjé und Kiangho gesammelt und in Form ganzer Früchte in Bipindihof abgeliefert.

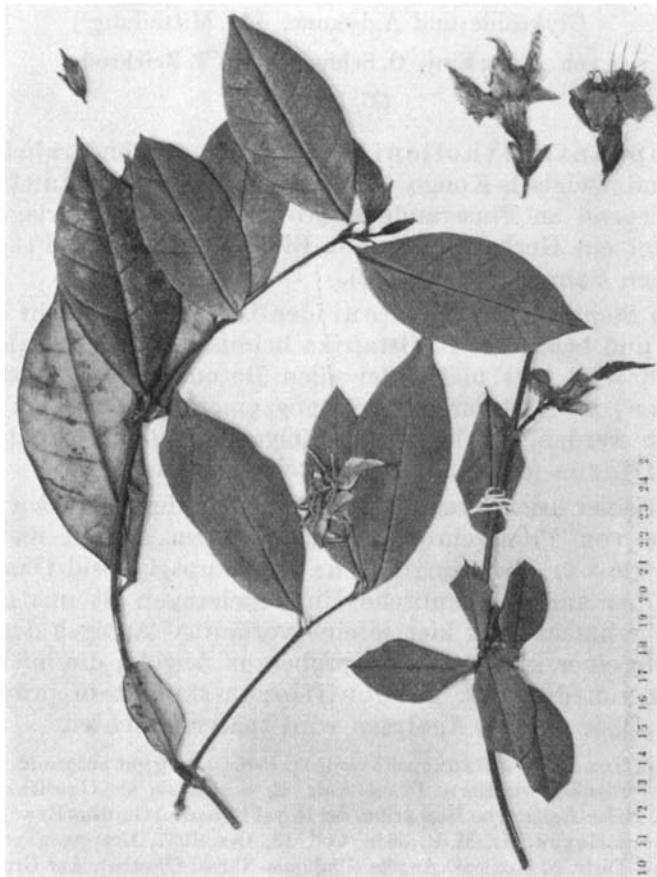


Fig. 1.

*Strophanthus tholloni* Franch. Herbarmuster. Coll. Dr. P. Speiser (Nr. P 26).  
10. März 1950. Lobé, Cameroun français.

Der Lokundjé fliesst zwischen der Ortschaft Bipindi und der Siedlung Bipindihof in westlicher Richtung zum Atlantik und mündet nördlich von Kribi (Süd-Kamerun) in die Bucht von Biafra. Der Kiangho ist ein kleiner ca. 5–6 m breiter Nebenfluss des Lokundjé. Alle Früchte wurden von den Herren *H. Zenker*, Dr. *H. Hess* und Dr. *P. Speiser* genau kontrolliert<sup>1)</sup>. Die zwei letzteren haben auch viele der Pflanzen, von denen die Früchte stammten, an Ort und Stelle kontrolliert und Herbarmuster gesammelt, die von Herrn Dr. *Hess* kontrolliert wurden. Es kann daher absolute Gewähr dafür geboten werden, dass es sich bei Probe b um authentischen *S. tholloni* Franch. (Stammform) gehandelt hat. —

<sup>1)</sup> Wir danken den genannten Herren auch hier für alle ihre Bemühungen.

Die Samen besitzen zudem eine charakteristische, sehr kurz behaarte Oberfläche (vgl. Fig. 3), so dass sie ausser mit *S. gratus* (dessen Samen völlig glatt sind) mit keiner anderen westafrikanischen *Strophantus*-Art verwechselt werden können<sup>1</sup>).

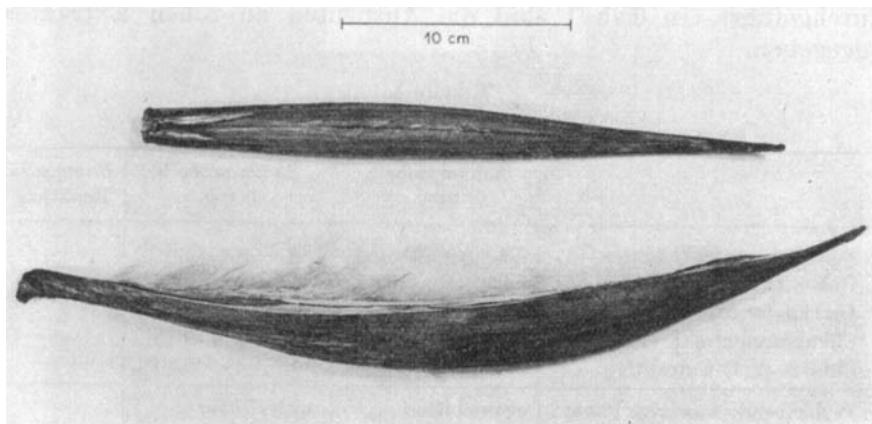


Fig. 2.  
*Strophanthus tholloni* Franch., zwei Fruchthälften.

*Probe c.* Bei dieser Probe handelt es sich um *S. tholloni* var. *gardeniiflorus* (Gilg) Monach. Von dieser Variante sammelte uns Pater J. Gerstner kurz vor seinem Tode (29. 9. 1949) am 17. 8. 1949 Samen und ganze Früchte in den Galleriewäldern der Kongo-Quellflüsse bei Abercorn (Nord-Rhodesien). Dank den Bemühungen freundlicher Helfer<sup>2</sup>) erreichte uns ein Teil des Materials (85 g reife Samen und 2 ganze Früchte) im Nov. 1950 in gutem Zustand.

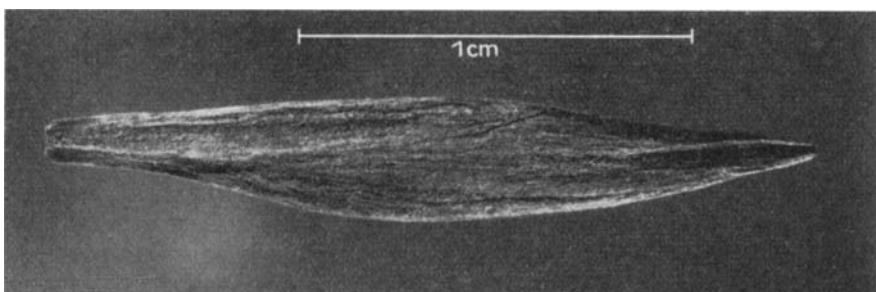


Fig. 3.  
*Strophanthus tholloni* Franch., Einzelsame (vergrössert), Maßstab in mm.

*Probe d.* 200 g Samen von *S. tholloni* aus Franz. Kamerun, bezeichnet als 50 R 3885 erhielten wir im Juli und Dez. 1950 von Herrn Dr. R. Major, Merck & Co., Rahway, N.J., USA<sup>3</sup>). Dieses Material soll erst später untersucht werden. Auf Grund der Provenienz dürfte es sich um die Stammform handeln.

<sup>1)</sup> Bei *S. tholloni* var. *gardeniiflorus* scheinen die Samen völlig oder nahezu glatt zu sein.

<sup>2)</sup> Wir möchten auch hier besonders den Herren Präfekt B. Wolniak d.J. in Lusaka (Nord-Rhodesia), Pater Th. Schall, O.J.B. in Eshowe (Zululand) und Dr. R. A. Dyer in Pretoria unseren besten Dank für ihre Hilfe aussprechen.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. R. Major auch hier bestens für dieses Material.

Chemische Untersuchung: Hier wird nur über die orientierende Analyse der Proben a und b berichtet. Extraktion und Vortrennung wurden genau wie früher beschrieben<sup>1)</sup> mit Fermentierung durchgeführt. In Tab. 1 sind die Ausbeuten an rohen Extrakten angegeben.

**Tabelle 1.**  
Ausbeuten an rohen Extrakten.

	Samenprobe a 18 g	Samenprobe b 500 g	Raymond- Reaktion
Petrolätherextrakt (fettes Öl) .	5,4 g = 30 %	143 g = 28,6 %	-
Roher Ätherextrakt <sup>2)</sup> . . . .	0,069 g = 0,38 %	4,6 g = 0,92 %	-
Gereinigter Ätherextrakt <sup>3)</sup> . .	nicht gereinigt	0,807 g = 0,16 %	-
Chloroformextrakt . . . .	0,026 g = 0,145 %	0,917 g = 0,18 %	-
Chf-Alk-(2:1)-Extrakt <sup>4)</sup> . . .	0,630 g = 3,5 %	14,0 g = 2,80 %	++
Verbleibende wässrige Phase .	etwas bitter	nicht bitter	-

Die verbleibende wässrige Phase war bei Probe a noch schwach bitter. Bei Probe b war sie auch nach Vorreinigung mit Alkohol nicht bitter. Die alkohollöslichen Anteile des Materials aus der Wasserphase von Probe b gaben zudem mit *Kedde*-Reagens (Tüpfelprobe bis 2 mg Substanz) keine Blaufärbung, enthielten also sicher weniger als 5 % digitaloide Lactone und wurden daher verworfen.

Bei Probe a zeigte der Ätherextrakt eine sehr schwache und der Chloroformextrakt eine deutliche Färbung mit *Kedde*-Reagens. Aus dem Ätherextrakt liessen sich nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,6 mg Kristalle isolieren, die stark positive *Kedde*-Reaktion zeigten, aber bisher nicht identifiziert werden konnten. Der Chloroformextrakt gab nach Chromatographie kleine Mengen von zwei Kristallsäten mit stark positiver *Kedde*-Reaktion. Das erste (1 mg) erwies sich als nicht ganz reines Panstrosid, das zweite (0,2) als nicht ganz reines Sarnovid. Beide enthielten nach Papierchromatogramm noch etwas eines dritten Stoffes mit grösserer Laufstrecke.

Bei Probe b gaben die analogen Extrakte vor Chromatographie mit *Kedde*-Reagens keine Färbung. Nach Chromatographie zeigten einige Fraktionen schwach positive Reaktion und es liess sich auch eine Spur von Kristallen isolieren. Da diese aber mit *Kedde*-Reagens

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

<sup>2)</sup> Noch etwas fetthaltig.

<sup>3)</sup> Gereinigt durch Verteilung zwischen Petroläther und 80-proz. Methanol, vgl. *O. Schindler & T. Reichstein, Helv.* **35**, 673 (1952). Das aus dem wässrigen Methanol regenerierte Material ist der gereinigte Ätherextrakt.

<sup>4)</sup> Hier und im folgenden gelten die folgenden Abkürzungen: Ä = Äther, Alk = Äthanol, A-ac = Äthylacetat, Bz = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol.

keine Färbung gaben, wurden sie nicht untersucht. Bei Probe b enthielten diese Extrakte somit höchstens sehr geringe Spuren digitaloider Lactone.

Im Gegensatz dazu zeigten die Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakte aus beiden Samenproben eine sehr starke Blaufärbung mit *Kedde*-Reagens sowie äußerst bitteren Geschmack. Sie enthielten weitaus die Hauptmenge der in den Samen nach Fermentierung enthaltenen Glykoside und gaben beim Stehen in Methanol-Äther auch reichlich Kristalle, die wir als „Kristallisat T“ bezeichnen. Ausbeute 0,23 g (1,27 %) aus Probe a und 2,30 g (0,46 %) aus Probe b. „Kristallisat T“ erwies sich als ein Gemisch von Glykosiden, das weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trennbar war.

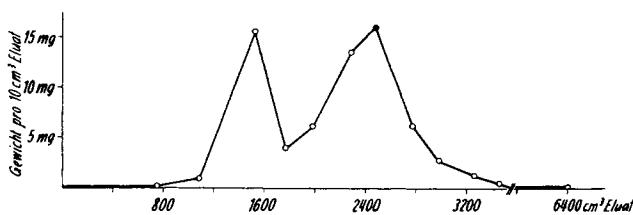


Fig. 4.

Verteilungschromatographie von 2,029 g „Kristallisat T“ aus *S. tholloni*  
(vgl. Tab. 6, Exp. Teil).

Ruhende Phase: Wasser auf Kieselgur; bewegliche Phase: n-Butanol-Benzol (1:1) bis 4980  $\text{cm}^3$ , dann n-Butanol.

Bei der Papierchromatographie (Nr. 1 und 2 in Fig. 5) gab es zur Hauptsache zwei Flecke, deren Laufstrecken den Sarmentosiden A<sup>1)</sup><sup>2)</sup> und E<sup>2)</sup> entsprachen. Diese zwei Glykoside konnten auch präparativ aus dem „Kristallisat T“ isoliert werden (siehe unten). Daneben enthielt „Kristallisat T“ noch etwas Sarmentosid C und wahrscheinlich auch kleine Mengen anderer Glykoside, die sich von Sarmentosid A nur schwer trennen lassen<sup>3)</sup> sowie sicher noch einen weiteren Stoff, den wir „Substanz U“ nennen. Beim Auftragen von 0,25 mg oder mehr Substanz wurde nämlich bei der Papierchromatographie (vgl. Nr. 4 in Fig. 5) ein dritter schwacher Fleck (U-Fleck) sichtbar, der langsamer wanderte als die Sarmentoside. Eine präparative Trennung des „Kristallisats T“ gelang wie früher<sup>1)</sup><sup>4)</sup> beim Sarmentosid-Gemisch aus *S. sarmentosus* nach Acetylierung. Das rohe Acetatgemisch gab bei der Papierchromatographie mit 0,05 mg nur zwei Flecke (Nr. 8 in Fig. 6), die O-Acetyl-sarmentosid A und O-Acetyl-sarmentosid E entsprachen. Bei der präparativen Chromatographie des

<sup>1)</sup> *J. Schmutz & T. Reichstein*, *Pharmac. Acta Helv.* **22**, 167 (1947).

<sup>2)</sup> *F. Reber & T. Reichstein*, *Pharmac. Acta Helv.* **28**, 1 (1953).

<sup>3)</sup> Die Sarmentoside A, C und D zeigen im Papierchromatogramm fast gleiche Laufstrecken.

Acetatgemisches an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  konnten diese zwei Stoffe in guter Ausbeute auch leicht in krist. reiner Form isoliert und mit authentischem Material aus *S. sarmentosus* identifiziert werden. Daneben wurde etwas O-Acetyl-sarmentosid C erhalten. Einige Fraktionen gaben auch kleine Mengen anderer Kristalle oder Gemische, die wahrscheinlich noch O-Acetyl-sarmentosid D oder verwandte Stoffe enthalten haben.

Eine relativ gute Trennung der freien Sarmentoside gelang durch Verteilungschromatographie von „Kristallat T“ (vgl. Fig. 4) in der früher beschriebenen Ausführungsform<sup>1)</sup>, wobei bisher allerdings nur eine relativ grobe Vortrennung angestrebt wurde.

Beispiele für die papierchromatographische Kontrolle<sup>2)</sup>.

Wo keine Front eingezeichnet ist, wurde das Lösungsmittel abtropfen gelassen. Die durch senkrechte Striche getrennten Proben sind nicht auf demselben Papierblatt gelaufen, so dass die absoluten Laufstrecken nicht immer vergleichbar sind.

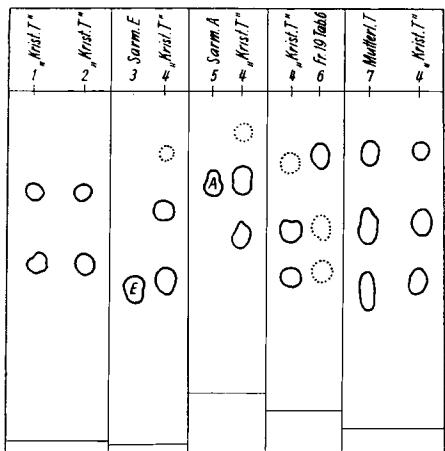


Fig. 5.

R. Ph. = Wasser  
B. Ph. = Bu-To (1:1)  
Dauer ca. 7 Std.  $t = 29 \pm 3^\circ$

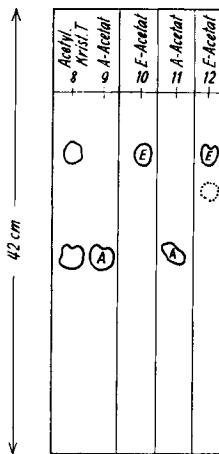


Fig. 6.

R. Ph. = Formamid  
B. Ph. = Bz-Chf (5:1)  
Dauer 7 Std.

Die dem ersten Maximum<sup>3)</sup> entsprechenden Fraktionen lieferten Kristalle, die sich als reines Sarmentosid E erwiesen, das hier erstmals kristallisiert erhalten werden konnte. Das Präparat gab im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 3 in Fig. 5 u. 7) nur einen Fleck und bei der Acetylierung in guter Ausbeute das bekannte krist. O-Acetyl-sarmentosid E. Auch in den Mutterlaugen des krist. Acetats war kein anderer Stoff nachweisbar. Die Eluate des zweiten Maximums gaben

<sup>1)</sup> H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

<sup>2)</sup> R. Ph. = Ruhende Phase, B. Ph. = Bewegliche Phase, Bz = Benzol, Bu = n-Butanol, To = Toluol, Chf = Chloroform.

<sup>3)</sup> Bei der Verteilungschromatographie und auf Papier wandert freies Sarmentosid E rascher als A. Die Acetate verhalten sich bei der Papierchromatographie und bei der Adsorptionschromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gerade umgekehrt, A-Acetat läuft rascher.

ebenfalls Kristalle. Diese bestanden mindestens zur Hauptsache aus Sarmentosid A. Sie gaben im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 5 in Fig. 5, 7 und 8) ebenfalls nur einen Fleck, was für die Reinheit allerdings nicht beweisend ist, da die freien Sarmentoside A, C und D praktisch gleiche Laufstrecken zeigen. Der Beweis wurde durch Acetylierung erbracht. Es entstand vorwiegend O-Acetyl-sarmentosid A, das nach einmaligem Umkristallisieren rein war. Die Mutterlauge enthielt aber noch eine kleine Menge eines anderen Acetats, möglicherweise O-Acetyl-sarmentosid C.

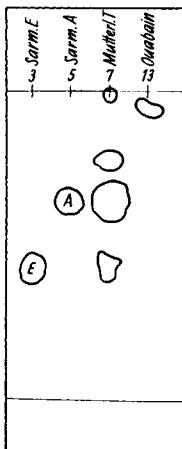


Fig. 7.

R. Ph. = Wasser  
B. Ph. = Bu-To (1:1)  
Dauer 8 Std.

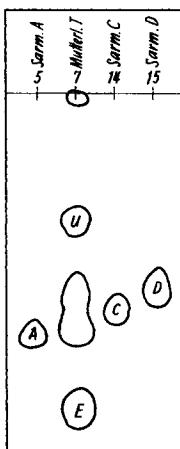


Fig. 8.

R. Ph. = Wasser  
B. Ph. = Bu-To (1:1)  
Dauer 24 Std.



Fig. 9.

R. Ph. = Wasser  
B. Ph. = Bu  
Dauer ca. 8 Std.

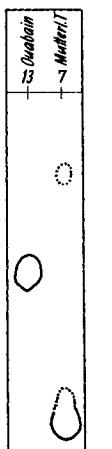


Fig. 10.

R. Ph. = Wasser  
B. Ph. = Bu  
Dauer 24 Std.

↑ 42 cm

- 1 = 0,100 mg „Kristallisat T“, Smp. 234—239° aus Chf-Alk-(2:1)-Extrakt von Probe a (*S. tholloni* var. *gardeniiflorus*).
- 2 = 0,100 mg „Kristallisat T“, Smp. 244—250° aus Chf-Alk-(2:1)-Extrakt von Probe b (*S. tholloni*).
- 3 = 0,100 mg Sarmentosid E, Smp. 270—271° aus *S. tholloni* (Fr. 4—5 in Tab. 6).
- 4 = 0,250 mg „Kristallisat T“, Smp. 244—250° aus Chf-Alk-(2:1)-Extrakt von Probe b (*S. tholloni*).
- 5 = 0,100 mg Sarmentosid A, Smp. 238—242° aus *S. tholloni* (Fr. 10—11 in Tab. 6).
- 6 = 0,100 mg Fr. 19 der in Tab. 6 beschriebenen Chromatographie von „Kristallisat T“ aus *S. tholloni*.
- 7 = 0,400 mg amorphe Mutterlauge von „Kristallisat T“ aus Probe b (*S. tholloni*).
- 8 = 0,05 mg neutrales Rohprodukt aus Acetylierung von „Kristallisat T“ aus Probe b (*S. tholloni*).
- 9 = 0,03 mg O-Acetyl-sarmentosid A, Smp. 168—172° aus Fr. 15 der in Tab. 5 beschriebenen Chromatographie.
- 10 = 0,03 mg O-Acetyl-sarmentosid E, Smp. 295—302° aus *S. tholloni* (Fr. 18 der in Tab. 5 beschriebenen Chromatographie).
- 11 = 0,03 mg O-Acetyl-sarmentosid A, Smp. 168—172° aus *S. sarmentosus*.
- 12 = 0,03 mg O-Acetyl-sarmentosid E, Smp. 288—289° aus *S. sarmentosus*.
- 13 = 0,100 mg Ouabain aus *S. gratus*.
- 14 = 0,100 mg Sarmentosid C aus *S. sarmentosus*.
- 15 = 0,100 mg Sarmentosid D aus *S. sarmentosus*.

Die letzten Eluate der Verteilungschromatographie waren amorph. In einer solchen Fraktion (Nr. 19, Tab. 6, vgl. exp. Teil) war nach Papierchromatographie (vgl. Nr. 6 in Fig. 5) die „Subst. U“ angereichert, die bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte.

Die Mutterlauge des „Kristallisats T“, also die Hauptmenge des rohen Chf-Alk-(2:1)-Extrakts, wurde bisher nur im Papierchromatogramm geprüft. Im System Wasser: Butanol-Toluol (1:1) (vgl. 7 in Fig. 5, 7 und 8) wurden auch bei diesem Material nur drei Flecke mit merkbarer Wanderungsgeschwindigkeit erhalten, die recht genau den Sarmentosiden A und E sowie „Subst. U“ entsprachen. In Fig. 7 und 8 ist ausserdem noch ein schwacher stationärer Fleck sichtbar. Bei der am längsten gelaufenen Chromatographie in Fig. 8, in der die beste Auflösung erfolgt ist, kann jedoch vermutet werden, dass der A-Fleck nicht ganz einheitlich ist. Er könnte auch noch die Sarmentoside C und D (vgl. Nr. 14 und 15) und ähnliche Glykoside enthalten, die fast gleich oder nur sehr wenig langsamer wandern als Sarmentosid A. Dagegen gab weder „Kristallisat T“ (Nr. 1, 2 und 4) noch seine Mutterlauge (Nr. 7) in den bisher geprüften Mengen bei der Chromatographie einen Fleck, der dem Ouabain (Nr. 13) entsprach. Überzeugend sind dafür besonders die Chromatogramme mit reinem Butanol als beweglicher Phase (Fig. 9 und 10). Die Sarmentoside werden dabei zwar schlecht voneinander getrennt. Sehr gut ist dagegen die Trennung zwischen Ouabain (Nr. 13), den Sarmentosiden, dem „U-Fleck“ sowie dem schwachen, am langsamsten wandernden Fleck im Extrakt aus *S. tholloni* (Nr. 7 in Fig. 9 und 10). Ein dem Ouabain entsprechender Fleck war mit dieser Methode im Extrakt aus *S. tholloni* bisher nicht nachweisbar<sup>1)</sup>.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Samen von *S. tholloni* nach Fermentierung als Hauptglykoside die Sarmentoside A und E enthalten. In merklicher Menge ist sicher noch Sarmentosid C sowie ein weiterer Stoff „Substanz U“ vorhanden, der bisher nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Ausserdem dürften noch Sarmentosid D oder verwandte Stoffe darin enthalten sein, die sich nur schwer von Sarmentosid A trennen lassen, sowie eine Spur eines stark polaren Glykosids, das im Papierchromatogramm langsamer wandert als Ouabain. Das Vorhandensein von Ouabain haben wir hingegen bisher im Papierchromatogramm nicht feststellen können. Es soll später versucht werden, ob dies nach geeigneter Anreicherung gelingt.

<sup>1)</sup> Da sich Ouabain aus Wasser mit Chf-Alk-(2:1)-Gemisch nur sehr unvollständig ausschütteln lässt und nicht merklich bitter schmeckt, ist es trotzdem möglich, dass die Samen kleine Mengen Ouabain enthalten haben, was später noch genauer geprüft werden soll. Es ist aber höchst unwahrscheinlich, dass dieser Stoff das Hauptglykosid solcher Samen darstellt, sonst hätte die nach Ausschütteln mit Chf-Alk (2:1) verbliebene wässrige Phase eine stark positive Kedde-Reaktion geben müssen.

Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, die neuen und wie wir glauben bisher reinsten Präparate von Sarmentosid A und Sarmentosid E biologisch zu prüfen<sup>1)</sup>. Über das Resultat orientiert Tab. 2.

Tabelle 2.

Biologische Prüfung der Sarmentoside aus *S. tholloni*.

Substanz	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze
Sarmentosid A . .	10	0,0967 $\pm$ 0,0037
Sarmentosid E . .	3	Wirkung fraglich

Über die Prüfung von Präparaten von Sarmentosid A aus *S. sarmentosus* ist früher<sup>2)</sup><sup>3)</sup> berichtet worden, sie zeigten eine ähnliche aber merklich geringere Toxizität. Das erste<sup>2)</sup> der genannten Präparate war aber sicher ein Gemisch, das zweite<sup>3)</sup> aus reinem Monoacetat mit Schneckenferment bereitete dürfte noch etwas Monoacetat beigemengt enthalten haben. Wir glauben, dass der hier publizierte Wert der wahren Toxizität des reinen Sarmentosids A am nächsten kommt. Es handelt sich jedenfalls um ein sehr stark wirksames Glykosid. – Im Gegensatz dazu war Sarmentosid E praktisch unwirksam.

Bei den 3 Versuchen mit Katzen starben zwar alle drei Tiere mit Dosen von 5,533, 6,005 und 5,383 mg/kg. Vier Frösche erhielten Dosen von 24–54 mg/kg, wobei alle vier überlebten. Herr Dr. *Chen* schrieb dazu (27. Jan. 1953): “There is a suggestion of some digitalis-like action with Sarmentoside E in cats but not absolutely positive. The doses causing the suggestive effect were very large. The results in frogs are completely negative.”

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlertgrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa  $\pm$  2°, darüber etwa  $\pm$  3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60° getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über  $P_2O_5$ , mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform (oder anderem Lösungsmittel, wenn angegeben), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Absorptionschromatographie nach Durchlaufmethode<sup>4)</sup> an  $Al_2O_3$ , das ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit<sup>5)</sup> aber nur bei 180° reaktiviert wurde. Verteilungschromatographie<sup>6)</sup>, Papierchromatographie mit entsäuertem Formamid<sup>7)</sup> oder Wasser<sup>8)</sup> als ruhender Phase, Entwicklung mit *Kedde*-Reagens<sup>9)</sup>. Ausführung der *Legal*-Reaktion<sup>10)</sup>, der Tüpfelprobe<sup>7)</sup> mit *Raymond*-

<sup>1)</sup> Wir danken Herrn Dr. K. K. *Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Übermittlung seiner Resultate.

<sup>2)</sup> *J. Schmutz & T. Reichstein*, Pharmac. Acta Helv. **22**, 167 (1947).

<sup>3)</sup> *F. Reber & T. Reichstein*, Pharmac. Acta Helv. **28**, 1 (1953).

<sup>4)</sup> *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Disc. Transact. Faraday Soc. **7**, 305 (1949).

<sup>5)</sup> *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944).

<sup>6)</sup> *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **36**, 357 (1953).

<sup>7)</sup> *O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **34**, 108 (1951).

<sup>8)</sup> *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **37**, 680 (1954).

<sup>9)</sup> *I. E. Bush & D. A. H. Taylor*, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

<sup>10)</sup> *W. A. Jacobs & A. Hoffmann*, J. biol. Chemistry **67**, 333 (1921); *C. W. Shoppee*, Helv. **27**, 434 (1944).

oder *Kedde*-Reagens, der *Keller-Kilian*-Reaktion<sup>1)</sup> und der Zuckerprüfung<sup>2)</sup> nach früheren Angaben. Extraktion der Samen mit Fermentierung<sup>3)</sup>. Für Lösungsmittel gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Äther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Bz = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, To = Toluol, Pe = Petroläther.

Extraktion von Probe a (J. v. E., Okt. 1949). 18 g Samen nach angegebener Vorschrift verarbeitet, gaben 5,4 g (30%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen), 69 mg (0,38%) rohen Ätherextrakt, 26 mg (0,145%) Chloroformextrakt und 630 mg (3,5%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt. Nur der letzte war stark bitter. Die verbleibende wässrige Phase wurde im Vakuum auf 2 cm<sup>3</sup> eingeeengt, mit 30 cm<sup>3</sup> abs. Alk vermischt und die Fällung nochmals aus wenig Methanol mit Alkohol umgefällt. Sie war nicht mehr bitter, *Raymond*-Reaktion: negativ, verworfen. Die vereinigten Alkohollösungen wurden im Vakuum eingedampft und der getrocknete Rückstand mit wenig Me verflüssigt und nochmals mit 30 cm<sup>3</sup> abs. Alk versetzt, wobei noch eine geringe Fällung entstand. Die Lösung gab nach Eindampfen im Vakuum 660 mg Rückstand, der noch merklich bitter war. Die Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens gab aber bis 1 mg keine Färbung (nicht untersucht).

Untersuchung des Ätherextrakts. Dieser Extrakt gab mit *Kedde*-Reagens erst bei Anwendung von 0,2 mg eine positive Färbung. Die 69 mg wurden an 2,1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch in 25 Fraktionen zerlegt.

Die Fraktionen 1–12 (eluiert mit Bz und Bz-Chf (1:1)) gaben insgesamt 18 mg Eluat, leicht löslich in Ae-Pe mit wenig ätherlöslichen Kristallen, Smp. 116–128° (verworfen).

Fraktion 14 (1,5 mg eluiert mit Chf-Me (99,5:0,5)) gab aus wenig Me-Ae 0,6 mg farblose, schmale, sechseckige Blättchen, Smp. 216–219°, *Kedde*-Reaktion mit 0,01 mg: positiv, Färbung mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: gelb. Der Stoff konnte bisher nicht identifiziert werden.

Die weiteren Fraktionen gaben keine Kristalle.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Dieser Extrakt gab bereits bei Anwendung von 0,1 mg bei der Tüpfelprobe mit *Kedde*-Reagens eine Färbung. Die 26 mg wurden an 0,8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch in 28 Fraktionen zerlegt.

Die Fraktionen 1–9 (eluiert mit Bz-Chf und reinem Chf) gaben insgesamt 3,5 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 10–13 (6,5 mg, eluiert mit Chf-Me-(99,5:0,5)) gaben aus Me-Ae 2,3 mg rohes Panstrosid, Smp. 188–211°. Nochmals aus Me-Ae 1 mg Kristalle, Smp. 220–230°. Misch-Smp. mit reinem Panstrosid (Smp. 230–233°) 220–230°, die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren gleich (rot → blau). Die Kristalle waren im Papierchromatogramm nicht ganz einheitlich und gaben zwei Flecke, der Hauptfleck entsprach Panstrosid, daneben war ein schwächerer und rascher wandernder Fleck sichtbar.

Die Fraktion 14 (0,8 mg, eluiert mit Chf-Me-(99:1)) gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus An-Ae 0,2 mg unreines Sarnovid, Smp. 198–215°. Misch-Smp. und Farbreaktion mit authentischem Material fast gleich. Das Präparat gab im Papierchromatogramm 3 Flecke. Der mittlere Hauptfleck entsprach Sarnovid, der langsamere Panstrosid und der raschere dem Panstrosidbegleiter in den Fraktionen 10–13.

Die weiteren Fraktionen gaben keine Kristalle.

Untersuchung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts. Dieser Extrakt schmeckte stark bitter und gab mit *Kedde*-Reagens eine sehr stark positive Reaktion. Die 630 mg gaben aus wenig Me-Ae nach längerem Stehen Kristalle, Smp. 230–235°. Umkristallisieren aus reinem Me gab 180 mg „Kristallat T“, in feinen Nadeln, Smp. 234–239°; *Keller-Kilian*-Reaktion: negativ. Färbung mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: braun → grau. Die Mutterlauge lieferte noch 50 mg Kristalle vom Smp. 232–236°. Nach Papierchromatogramm (vgl. Nr. 1 in Fig. 5) enthielt es zur Hauptsache dieselben zwei Komponenten (Sarmenosid A und Sarmentosid E) wie „Kristallat T“ aus Probe b.

<sup>1)</sup> J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

<sup>2)</sup> P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **34**, 1740 (1951).

<sup>3)</sup> J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1821 (1951).

Extraktion von Probe b (*O. S.*, Nov. 1952). Durchschnittliche Masse der Samen: Länge 17,6 mm, Breite 2,6 mm, Dicke 1,10 mm. Gewicht 24,6 mg. Farbe: hell graubraun. Die Extraktion von 500 g Samen gab: 143 g (28,6%) Petrolätherextrakt (fettes Öl, verworfen), 4,6 g (0,92%) rohen Ätherextrakt (noch fetthaltig), 0,917 g (0,18%) Chloroformextrakt und 14,0 g (2,80%) Chf-Alk-(2:1)-Extrakt.

Die verbleibende wässrige Phase wurde bei pH = 6 im Vakuum auf ca. 15 cm<sup>3</sup> eingedampft. Der zähe Sirup wurde in 30 cm<sup>3</sup> Me verflüssigt und mit 180 cm<sup>3</sup> abs. Alk. versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde nochmals aus wenig Me mit Alk. gefällt. Diese Fällung war nicht bitter, Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens bis 2 mg negativ (verworfen). Die vereinigten Äthanol-Lösungen wurden im Vakuum bis zum Sirup eingedampft. *Legal*-Reaktion: negativ. Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens bis 2 mg: negativ, verworfen.

Untersuchung des Ätherextrakts. Die 4,6 g roher Ätherextrakt wurden wie früher beschrieben<sup>1)</sup> durch Verteilung zwischen 80-proz. Me und Pe gereinigt. Die Pe-Phase gab 3,793 g Rückstand (verworfen). Die wässrig-methanolische Lösung gab nach Entfernung des Me im Vakuum durch Ausschütteln mit Chf 0,807 g (0,16%) gereinigten Ätherextrakt, Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens bis 1 mg negativ. 800 mg wurden an 24 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 80 cm<sup>3</sup> der in Tab. 3 genannten Lösungsmittel.

**Tabelle 3.**  
Chromatographie von 0,8 g gereinigtem Ätherextrakt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Gewicht in mg	Raymond-Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Bz-Chf (1:4)	18	—	Smp. 276—280°
3	Chf	16	—	Smp. 276—280°
4—5	Chf	13	—	amorph
6	Chf-Me (99:1)	55	+	amorph
7	Chf-Me (99:1)	32	+	Smp. 321—325°
8—9	Chf-Me (99:1)	11	±	amorph
10—12	Chf-Me (98:2)	37	—	amorph
13—14	Chf-Me (96:4)	63	—	amorph
15—17	Chf-Me (92:8)	52	—	amorph
18—19	Chf-Me (85:15)	28	—	amorph
20	Chf-Me (70:30)	12	—	amorph
		237		

Die Fraktionen 1—3 gaben aus An-Ae 11 mg farblose Nadeln, Smp. 276—280°, nach Umwandlung bei ca. 200—220°. Schwer löslich in An und Chf, leichter in Me. Aus Me-Chf Nadeln, Smp. 283—285°, nach Umwandlung in lange Nadeln bei ca. 200—220°. *Legal*-Probe und Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens: negativ. Die Kristalle wurden nicht weiter untersucht.

Fraktion 7 gab aus An-Ae 6 mg Nadeln, Smp. 321—325°. Aus Me gut ausgebildete flache Prismen, Smp. über 325°. *Legal*-Probe und *Raymond*-Reaktion: negativ. Diese wurden nicht weiter untersucht. Die Mutterlauge der Kristalle zeigte schwach positive *Raymond*-Reaktion, ebenso die amorphe Fraktion 6. Nach der geringen Intensität dieser Färbung kann der gesamte gereinigte Ätherextrakt maximal ca. 5 mg digitaloide Lactone enthalten haben.

Untersuchung des Chloroformextrakts. Der rohe Extrakt gab auch bei Anwendung von 2 mg Substanz bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens keine Färbung.

<sup>1)</sup> *O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 35, 673 (1952).*

Die 915 mg Material wurden an 27 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 100 cm<sup>3</sup> der in Tab. 4 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1—2 gaben aus Ae-Pe 3 mg flache Prismen, Smp. 115—125°. *Legal*-Probe und Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens: negativ. Nicht untersucht.

Die Fraktionen 3—5 gaben eine deutliche aber sehr schwach positive Reaktion bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens. Die anderen Fraktionen zeigten nur Andeutungen einer Färbung. Der Chloroformextrakt enthielt demnach höchstens Spuren digitaler Lactone.

**Tabelle 4.**  
Chromatographie von 915 mg Chloroformextrakt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Fraktions- nummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand		
		Gewicht in mg	<i>Raymond</i> - Reaktion	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Chf	42	—	F. 115—125°
3—5	Chf-Me (99:1)	73	+	amorph
6—9	Chf-Me (98:2)	75	±	amorph
10—11	Chf-Me (96:4)	58	±	amorph
12—14	Chf-Me (92:8)	94	±	amorph
15—16	Chf-Me (85:15)	47	±	amorph
17—18	Chf-Me (70:30)	30	±	amorph
19	Äthylacetat	5		

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakts. Dieser Extrakt zeigte stark bitteren Geschmack und gab bei der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens eine sehr stark positive Reaktion. Die 14,0 g Material gaben aus Me-Ae nach längerem Stehen insgesamt 2,30 g „Kristallisat T“ in farblosen Spiessen, Smp. 244—250°. Im Papierchromatogramm gab dieses bei Anwendung von 0,1 mg Substanz (Nr. 2 in Fig. 5) wieder nur zwei Flecke, die den Sarmentosiden A und E entsprachen. Bei Anwendung von 0,25 mg oder mehr Substanz (Nr. 4 in Fig. 5) trat neben den zwei genannten noch ein schwacher dritter Fleck (U-Fleck) auf, der langsamer wanderte. Die Mutterlaugen des „Kristallisats T“ gaben im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 7 in Fig. 5) drei Flecke, ausserdem war im System Wasser: Butanol-Toluol-(1:1) (Nr. 7 in Fig. 7 und 8) noch ein vierter schwacher, fast stationärer Fleck sichtbar. Ferner zeigt Nr. 7 in Fig. 8, dass der A-Fleck wahrscheinlich nicht ganz einheitlich ist; es ist möglich, dass in diesem Gemisch auch noch kleine Mengen der Sarmentoside C und D oder andere Stoffe enthalten sind, die sehr ähnliche Laufstrecken wie Sarmentosid A aufweisen. Wie aus den Fig. 7, 9 und 10 hervorgeht, war jedoch Ouabain in diesem Gemisch nicht nachweisbar.

Versuch zur Trennung von „Kristallisat T“ durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 256 mg „Kristallisat T“ aus Probe b wurden an 7 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Die Hauptmenge (200 mg) wurde mit Chloroform-Methanol-Gemischen von 2—30% Methanolgehalt eluiert. Alle dabei erhaltenen Kristalle erwiesen sich nach Papierchromatogramm als praktisch unverändertes Gemisch.

Trennung von „Kristallisat T“ durch Chromatographie der Acetate an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 200 mg „Kristallisat T“ (es wurde das an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographierte Material aus obigem Versuch verwendet) wurden mit 3 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 14 Std. auf 32° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 243 mg Rohprodukt (Papierchromatogramm vgl. Nr. 8 in Fig. 6). 236 mg davon wurden an 7 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 25 cm<sup>3</sup> der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 11—13 gaben aus Me-Ae wenig farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 190°/255—260°, die bei der Mischprobe mit O-Acetyl-sarmentosid C keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten. Auch im Papierchromatogramm wiesen sie dieselbe Laufstrecke auf wie dieses.

**Tabelle 5.**  
Chromatographie von acetyliertem „Kristallisat T“ an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gewicht in mg	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—2	Be	4	amorph
3—4	Be-Chf (90:10)	1	amorph
5—6	Be-Chf (75:25)	1	amorph
7—8	Be-Chf (50:50)	0,5	amorph
9—10	Be-Chf (20:80)	0,5	amorph
11—13	Chf	5	190—255—260°
14—15	Chf-Me (99,5:0,5)	76	165—175°
16—17	Chf-Me (99,5:0,5)	27	230—235°+168—190°
18—21	Chf-Me (99:1)	94	295—305°
22—23	Chf-Me (98:2)	14	amorph
24—25	Chf-Me (94:6)	6	amorph
26	Chf-Me (75:25)	1	amorph
		230	

Die Fraktionen 14—15 gaben aus Me-Ae 49 mg rohes Acetyl-sarmenosid A in Nadeln, Smp. 165—175°.

Die Fraktionen 16—17 gaben aus An-Ä 10 mg Nadeln, Smp. 230—235°, die Mutterlauge gab aus Me-Ae noch 10 mg Kristallgemisch in Nadeln, Smp. 168—190°. Diese Kristalle wurden bisher nicht identifiziert.

Die Fraktionen 18—21 gaben aus An-Ae 64 mg Acetyl-sarmenosid E in Prismen, Smp. 295—305°.

Trennung von „Kristallisat T“ durch Verteilungschromatographie. 2,028 g „Kristallisat T“ aus Probe b wurden in Säule Nr. 3 an 1,2 kg Kieselgur-Wasser (1:1) einer Verteilungschromatographie unterworfen. Als bewegliche Phase diente für die Fraktionen 1—17 n-Butanol-Benzol-(1:1) und für die Fraktionen 18—23 reines n-Butanol (immer mit Wasser gesättigt). Über das Ergebnis orientiert Tab. 6 und Fig. 4 im theoret. Teil.

**Tabelle 6.**  
Verteilungschromatographie von 2,029 g „Kristallisat T“.

Fraktionsnummer	Zeit in Std.	Eluat, Vol. in $\text{cm}^3$	Eindampfrückstand	
			Gewicht in mg	Habitus, bei Kristallen Smp.
1—3	44	1090	45	amorph
4—5	23	700	797	267—270°
6	11,5	230	145	230—245°
7—9	37,5	800	911	243—247°
10—11	24	480	95	241—245°
12—17	86	1680	119	238—243°
18—23	68	1480	103	amorph

Die Fraktionen 4—5 gaben aus Me-Ae 680 mg Sarmenosid E in langen, schmalen Blättchen, Smp. 267—270°.

Die Fraktion 6 gab aus Me-Ae 205 mg Kristallgemisch, Smp. 235—240°.

Die Fraktionen 7—9 gaben aus Me-Ae 485 mg Sarmentosid A in farblosen Nadeln, Smp. 243—247°.

Die Fraktionen 10—11 lieferten analog noch 38 mg Sarmentosid A, Smp. 241—245°, Ausbeute total 523 mg reine Kristalle.

In der amorphen Fraktion 19 war nach Papierchromatographie (Nr. 6 in Fig. 5) das für den U-Fleck verantwortliche Material angereichert.

#### Identifizierung der isolierten Stoffe.

O-Acetyl-sarmentosid A aus *S. tholloni*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Chromatogr. Tab. 5. Aus Aceton-Äther kleine farblose Nadeln, Smp. 168—172°;  $[\alpha]_D^{19} = -47,1^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8806$  in Chloroform).

Gewichtsverlust bei Trocknung 8,51% (OAB)

$\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$  (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 60,23 H 6,89%

Authentisches Acetyl-sarmentosid A<sup>1)</sup> sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (Nr. 9 und 11 in Fig. 6).

O-Acetyl-sarmentosid E aus *S. tholloni*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Chromatogr. Tab. 5. Aus Chloroform-Äther farblose Nadeln, Smp. 300—305°;  $[\alpha]_D^{19} = -29,5 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9471$  in Chloroform).

Gewichtsverlust bei Trocknung 0,99% (OAB)

$\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$  (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 60,67 H 7,09%

Authentisches Vergleichsmaterial und die Mischprobe schmolzen gleich (nach starkem Verreiben bei 293—303° Zers.). Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren gleich, ebenso die Laufstrecken im Papierchromatogramm (vgl. Nr. 10 und 12 in Fig. 6). Das verwendete Originalpräparat enthielt eine Spur einer rascher wandernden Verunreinigung.

Sarmentosid A aus Verteilungschromatographie (Tab. 6) von „Kristallisat T“ aus *S. tholloni*. Aus Methanol-Äther flache Spiesse, Smp. 241—245°;  $[\alpha]_D^{21} = -38,7^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8984$  in 95-proz. Dioxan).

Gewichtsverlust bei Trocknung 7,22% (OAB)

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$  (566,63) Ber. C 61,47 H 7,47% Gef. C 61,41 H 7,57%

Die Kristalle waren in Methanol und Aceton gut löslich, unlöslich in Äther, *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : farblos (0'), hellgelb (2—4'), hellviolett (10'), hellblau (50'), hellgrün (7 Std.); mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : gelb (0'), orangebraun (2'), orange (4—10'), braunorange (50'), hell graugrün (7 Std.). Biolog. Aktivität vgl. theoret. Teil. Papierchromatogramm Nr. 5 in Fig. 5, 7 und 8.

Acetat: 42 mg Sarmentosid A vom Smp. 240—245° (Kristalle aus Mutterlaugen von obigem Präparat) wurden mit 0,6 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 14 Std. bei 18° stehengelassen und anschliessend 2 Std. auf 80° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 50 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 34 mg Nadeln, Smp. 176—180°;  $[\alpha]_D^{24} = -42,9^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8767$  in Chloroform). Die Mischprobe mit authentischem Material schmolz gleich. Die Mutterlauge enthielt nach Papierchromatogramm noch etwas O-Acetyl-sarmentosid C.

Sarmentosid E aus Verteilungschromatographie (Tab. 6) von „Kristallisat T“ aus *S. tholloni*. Aus Me-Ae lange, breite Nadeln, Smp. 271—272°;  $[\alpha]_D^{25} = -40,1^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,0986$  in 95-proz. Dioxan).

11,14 mg Subst. zu 1,0140 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $[\alpha]_D^{25} = -0,44^\circ \pm 0,02^\circ$

Kein Gewichtsverlust bei Trocknung (OAB)

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_{11}$  (566,63) Ber. C 61,47 H 7,47% Gef. C 61,52 H 7,21%

<sup>1)</sup> F. Reber & T. Reichstein, Pharmac. Acta Helv. **28**, 1 (1953).

Die Kristalle waren praktisch unlöslich in Äther, schwer löslich in Aceton und Wasser, leichter in Methanol und Äthanol. *Raymond*-Reaktion: positiv, *Keller-Kilian*-Reaktion: negativ. Farbreaktion mit 84-proz.  $H_2SO_4$ : farblos während 3 Std.; mit konz.  $H_2SO_4$ : gelb (0'), karminrot (2'), violettrot (4'), dunkelbordeaux (10'), dunkelgrün (50'), dunkel blaugrün (7 Std.). Biolog. Wirksamkeit siehe theoret. Teil. Papierchromatogramm vgl. Nr. 3 in Fig. 5 und 7.

*Acetat*: 50 mg krist. Sarmentosid E (obiges Präparat) wurden in 0,8 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,7 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 14 Std. bei 18° stehengelassen und anschliessend 2½ Std. auf 75° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 62 mg neutrales Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 40 mg farblose Nadeln, Smp. 300–303° (Zers.).  $[\alpha]_D^{21} = -28,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9980$  in Chloroform). Die Mischprobe mit authentischem Vergleichsmaterial schmolz gleich.

Die Analysen wurden im Mikrolabor unseres Instituts (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Als Hauptglykoside der Samen von *Strophanthus tholloni* *Franch.* wurden nach Fermentierung die Sarmentoside A und E in Kristallen isoliert. Daneben wurde etwas Sarmentosid C nachgewiesen, sowie ein weiterer Stoff, den wir „Substanz U“ nennen. Die Samen enthalten wahrscheinlich noch Sarmentosid D und andere Glykoside, die sich nur sehr schwer von Sarmentosid A trennen lassen. Eine Probe der Samen von *S. tholloni* var. *gardeniiflorus* (*Gilg*) *Monach.* aus Angola gab ein Mischkristallisat, das nach dem Ergebnis der Papierchromatographie ebenfalls vorwiegend die Sarmentoside A und E enthielt. In Spuren wurden aus diesen Samen Sarnovid und Panstrosid erhalten.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

---

## 115. Die Glykoside von *Adenium lugardii* *N.E.Br.*<sup>1)</sup>.

Glykoside und Aglykone, 147. Mitteilung<sup>2)</sup><sup>3)</sup>

von **P. R. Striebel, Ch. Tamm und T. Reichstein.**

(27. IV. 55.)

*Adenium lugardii* *N. E. Br.* ist eine in Südwestafrika heimische succulente Apocynacee. Chemisch ist diese Pflanze, soweit wir feststellen konnten, bisher nicht untersucht worden. Von anderen *Adenium*-Arten wurden bisher *A. somalense* *Balf. fil.*<sup>a)</sup><sup>3)</sup>, *A. boehmianum* *Schinz*<sup>b)</sup><sup>c)</sup>, *A. multiflorum* *Kl.*<sup>d)</sup>, *A. honghel* *A. DC.*<sup>e)</sup><sup>f)</sup><sup>g)</sup><sup>1)</sup> und *A. coetaneum* *Stapf*<sup>e)</sup><sup>4)</sup> chemisch analysiert. Wir beschreiben hier die Untersuchung der im Titel genannten Art.

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. *P. R. Striebel*, Basel 1954.

<sup>2)</sup> 146. Mitteilung: *J. v. Euw, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 987 (1955).

<sup>3)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten werden später wieder zitiert und gelten für die ganze Mitteilung.

<sup>4)</sup> Diese Art wurde chemisch nicht genau untersucht.