

Tetranitromethan gab keine Färbung, Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : gelbrosa (1–5'), gelbbraun (10–20'), schmutzig gelb (60–90'), braune Flocken (2 Std.). Laufstrecke im Papierchromatogramm vgl. Fig. 3, UV.-Spektrum Fig. 7.

Beständigkeit von Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid (IV) gegen  $\text{CrO}_3$  in Eisessig. 4,2 mg Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid (IV) wurden in 0,5 cm<sup>3</sup> oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und bei 20° mit 0,02 cm<sup>3</sup> 1-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung versetzt. Nach 4 Std. liess sich noch überschüssiges  $\text{CrO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachweisen. Die Lösung wurde mit 0,3 cm<sup>3</sup> Me versetzt, über Nacht stehengelassen und dann wie üblich aufgearbeitet, woraus sich 3 mg Kristalle vom Smp. 125–129° gewinnen liessen. Die Mischprobe mit Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid (IV) gab keine Depression und die Laufstrecken im Papierchromatogramm waren gleich.

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

### Zusammenfassend.

Die Wiederholung der Synthese von Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid wird beschrieben. Durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  wurde daraus das bisher unbekannte Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid (III) in Kristallen erhalten. Es wurde durch sein krist. Penta-O-acetylderivat (IV) charakterisiert.

Organisch chemische Anstalt der Universität Basel.

## 38. Die Glykoside von *Periploca nigrescens* Afzel.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>²).

Glykoside und Aglykone, 171. Mitteilung<sup>3)</sup>

von R. Mauli und Ch. Tamm.

(11. I. 57.)

Das Holz von *Periploca nigrescens* Afzel (Asclepiadaceae), einer im tropischen Westafrika weitverbreiteten Liane, enthält ein kompliziertes Gemisch von wasserlöslichen Stoffen mit hoher biologischer Wirksamkeit. Schenker, Hunger & Reichstein<sup>1)</sup> hatten vor einiger Zeit aus frischem Pflanzenmaterial teilweise direkt, reichlich aber nach Abbau der Rohextrakte mit geeigneten Fermenten die digitaloiden Aglykone Strophanthidin (Hauptprodukt), Strophanthidol, Nigresceigenin und die Substanzen E. Sche 12 und E. Sche 16 in Kristallen isoliert. Daneben hatten die Autoren ein amorphes, biologisch hochwirksames Glykosidgemisch, Konzentrat W genannt, erhalten, in dem sie durch Papierchromatographie mindestens vier digitaloide Glykoside nachweisen konnten. Die weiteren Untersuchungen liessen

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **37**, 1004 (1954).

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. R. Mauli, die demnächst erscheint.

<sup>3)</sup> 170. Mitt. R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **40**, 284 (1957).

vermuten, dass Konzentrat W unter anderem Strophanthidin-D-glucosid enthielt. Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid und Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid sind von Uhle & Elderfield<sup>4)</sup> durch Teilsynthese in Kristallen erhalten worden. Reyle, Meyer & Reichstein<sup>5)</sup> hatten bei der Nacharbeitung dieser Versuche diese Kristalle nicht wiedergewinnen können, so dass Schenker u. Mitarb.<sup>1)</sup> für die Untersuchung von *Periploca nigrescens* weder über Vergleichs- noch Impfmateriel verfügten. Inzwischen hat uns Herr Dr. Uhle Proben der Originalpräparate freundlichst zur Verfügung gestellt. Ausserdem ist es uns gelungen, Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid wieder teilsynthetisch zu bereiten und daraus auch das Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid in Kristallen zu gewinnen<sup>6)</sup>. Auch die Acetyl-derivate der beiden Glucoside wurden hergestellt<sup>6)</sup>. Deshalb schien uns die Überprüfung der von Schenker et al.<sup>1)</sup> ausgesprochenen Vermutung angezeigt. Wir konnten sie bestätigen, indem es uns gelang, Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid papierchromatographisch in einer Reihe der von Dr. Schenker bereiteten Fraktionen nachzuweisen und dann aus dem erwähnten Konzentrat W in Form seines krist. Tetracetyl-derivats präparativ zu isolieren. Im folgenden berichten wir über diese Versuche.

Das amorphe Konzentrat W war damals wie folgt erhalten worden: Der in üblicher Weise durch Extraktion mit Wasser und Alkohol und durch fraktionierte Ausschüttelung aus dem entrindeten Holz gewonnene ursprüngliche Chf-Alk-(2:1)-Extrakt G wurde wiederholt mit Strophanthobiase behandelt<sup>7)</sup>. Der daraus durch erneute fraktionierte Ausschüttelung resultierende Chf-Alk-(9:1)-Extrakt GFSH lieferte nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben krist. Nigreseigenin, der krist. Substanz E. Sche 17 und einem Mischkristallisat amorphe Fraktionen von hoher biologischer Wirksamkeit. Sie wurden Konzentrat W genannt. Durch Verteilungschromatographie einer Probe des Konzentrats W, die durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt worden war, hatten Schenker et al.<sup>1)</sup> auf Grund der papierchromatographischen Kontrolle eine grobe Auftrennung in vier amorphe Substanzen, die sie Subst. I, II, III und IV nannten, erzielen können. Subst. III stellte die Hauptmenge dar.

Wir verglichen zunächst durch Papierchromatographie sowohl Konzentrat W als auch die wichtigsten Fraktionen des die Subst. I–IV enthaltenden Verteilungschromatogrammes mit den teilsynthetisch bereiteten Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid und Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid (vgl. Fig. 1 und 2). Dabei zeigte sich, dass Konzentrat W nicht nur vier, sondern mindestens acht Stoffe enthielt, die eine positive *Kedde*-Reaktion geben. Der als Subst. III bezeichnete Fleck wies die gleiche Laufstrecke wie Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid auf. Die Laufstrecke von Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid entsprach nicht der etwas stärker polaren Subst. IV, wie wir zunächst erwartet hatten. Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid wanderte zwischen Subst. III und Subst. IV.

<sup>4)</sup> F. C. Uhle & R. C. Elderfield, J. org. Chemistry **8**, 162 (1943).

<sup>5)</sup> K. Reyle, K. Meyer & T. Reichstein, Helv. **33**, 1541 (1950).

<sup>6)</sup> R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **40**, 284 (1957).

<sup>7)</sup> Vgl. für die im folgenden verwendeten Abkürzungen die Einleitung zum Exper. Teil.

## Beispiele für die Kontrolle im Papierchromatogramm.

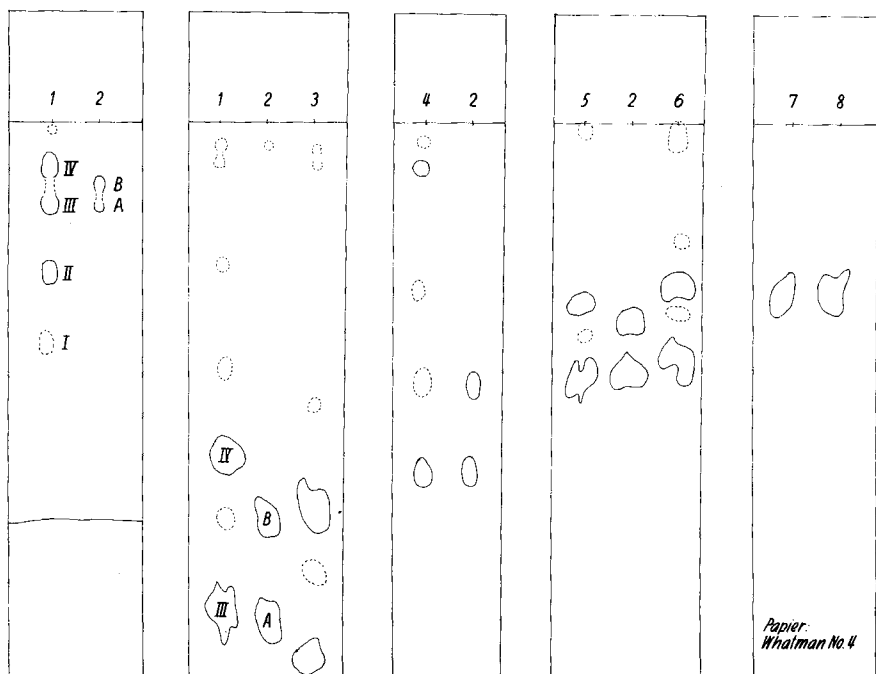


Fig. 1.  
To-Bu-(1:1)/W  
22°, 3,5 Std.

Fig. 2.  
To-Bu-(1:1)/W  
22°, 24 Std.

Fig. 3.  
To-Bu-(1:1)/W  
22°, 19,5 Std.

Fig. 4.  
To-Bu-(1:1)/W  
22°, 26 Std.

Fig. 5.  
Bc/Fmd-An-(1:3)  
22°, 18 Std.

- 1 = 0,4 mg Konzentrat W, durch milde saure Hydrolyse gereinigt (Publ. *Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1030).  
 2 = Gemisch von je 0,05 mg krist. Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid (A) teilsynthetisch) und krist. Strophanthidol-glucosid (B) (teilsynthetisch).  
 3 = 0,4 mg Fraktionen 23–26 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W (Publ. *Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1031).  
 4 = 0,4 mg Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSH von *Schenker et al.*<sup>1)</sup>.  
 5 = 0,2 mg Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W (Publ. *Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1031/32).  
 6 = 0,5 mg Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W.  
 7 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid, teilsynthetisch<sup>4)</sup>.  
 8 = 0,1 mg Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid, isoliert aus Konzentrat W von *Periploca nigrescens* *Azel.*

Im Konzentrat W war nur ein sehr schwacher entsprechender Fleck sichtbar. Da sich die Subst. III enthaltenden Fraktionen (Nr. 27–37: total 86 mg) durch Impfen mit Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid nicht direkt kristallisieren ließen, wurden sie vereinigt und acetyliert<sup>8)</sup>. Nach weiterer Reinigung des Acetylierungsproduktes an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelang es 10 mg eines krist. Stoffes zu fassen, der sich nach Smp., Misch-Smp.,

<sup>8)</sup> Die meisten dieser Fraktionen hatten bei der Kontrolle im Papierchromatogramm mehrere Flecke ergeben.

spez. Drehung, Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5) und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6) mit Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid als identisch erwies.

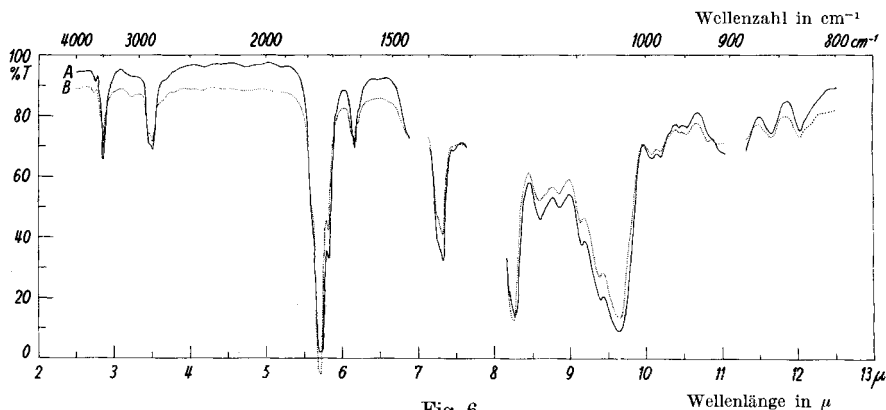


Fig. 6.

IR.-Absorptionsspektren<sup>9)</sup>.

Kurve A: Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid aus *Periploca nigrescens* Afzel, Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $d = 0,493$  mm,  $c = 0,033$ -m.

Kurve B: Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid teilsynthetisch<sup>6)</sup>, Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $d = 0,504$  mm,  $c = 0,042$ -m., um 10% T nach unten versetzt.

Umgerechnet auf die ursprüngliche aufgearbeitete Holzmenge von 3,95 kg beträgt die Ausbeute 230–300 mg. Dieser Wert dürfte sich noch erhöhen, da auch der nach wiederholter Fermentierung von *Schenker et al.*<sup>1)</sup> erhaltene Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSH im Papierchromatogramm einen dem Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid entsprechenden Fleck aufwies (vgl. Fig. 3). Die isolierte Menge erlaubt ausserdem keinen Schluss über die ursprünglich in der Pflanze vorliegende Glykosidmenge, da Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid aus Extrakten gewonnen wurde, die mehrmals einer Fermentierung mit Strophanthobiase unterworfen worden waren. Da Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid von Strophanthobiase weitgehend in Strophanthidin und D-Glucose gespalten wird<sup>6)</sup>, dürfte es sich beim isolierten Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid lediglich um die kleine restliche Menge handeln, die sich dem enzymatischen Abbau entzogen hat. Eine bessere Schätzung ergibt sich aus der Menge Strophanthidin, die bei der Behandlung mit Strophanthobiase aus den Rohextrakten freigesetzt worden war. Es wurden dabei 1,24 g krist. Strophanthidin isoliert. Dafür wurden allerdings nicht alle Chf-Extrakte verwendet. Dies entspricht etwa 2 g Glucosid in 3,95 kg Holz. Die wirklich vorhanden gewesene Menge dürfte 5–10 g betragen haben. Dieses Glykosid ist bisher noch nicht aus einer Pflanze isoliert worden, vermutlich weil es schwer kristallisiert.

<sup>9)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Perkin-Elmer-Double-Beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Optik.

Wir unternahmen noch einige Versuche, um auch Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid in reiner Form zu isolieren. Dies gelang bisher nicht, da dieses Glykosid nur in relativ geringer Menge in der Pflanze vorhanden ist. Schon die von *Schenker et al.*<sup>1)</sup> aus dem ursprünglichen Ae- und Chf-Extrakt isolierten Mengen an Strophanthidol und Strophanthidin wiesen darauf hin. Das Verhältnis betrug 1:40. So ergaben die Fraktionen (Nr. 63–65) der Verteilungschromatographie von Konzentrat W, in denen Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid am stärksten angereichert zu sein schien, nach Acetylierung im Papierchromatogramm keinen deutlichen entsprechenden Fleck, auch wenn relativ grosse Substanzmengen aufgetragen wurden. Die weitere Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  war ebenfalls erfolglos. Ebenso wenig war nach der direkten Acetylierung von Konzentrat W (vor und nach Reinigung durch milde saure Hydrolyse) im Papierchromatogramm ein entsprechender Fleck sichtbar. Einzig der Chf-Alk-(2:1)-Extrakt GGSH zeigte einen, allerdings äusserst schwachen Fleck, der Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid entsprach (vgl. Fig. 3).

Zum Schluss untersuchten wir noch die Verteilungsfractionen (Nr. 27–37), in denen die etwas weniger polare Subst. II angereichert war. Doch konnten wir aus ihnen nach Acetylierung und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  keine Kristalle gewinnen. Im Papierchromatogramm erwies sich nur eine einzige der erhaltenen Fraktionen als einheitlich. Die noch etwas früher eluierten Fraktionen (Nr. 23–26) lieferten nach Acetylierung ein Rohprodukt, das nach dem Papierchromatogramm ebenfalls ein Gemisch darstellte.

Wir danken Herrn Prof. T. Reichstein für seine zahlreichen Ratschläge bestens.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze bis 200° etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Die Substanzprobe zur Drehung wurde 2 Std. bei 0,05 Torr und 70–80° getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum (nicht über 50°), Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Soda-lösung und  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der Adsorptionschromatographie<sup>10)</sup> an alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (reaktiviert bei 180–185°<sup>11)</sup>, der Papierchromatographie<sup>12)</sup><sup>13)</sup><sup>14)</sup>, der Tüpfelproben mit *Raymond*- oder *Kedde*-Reagens<sup>12)</sup><sup>14)</sup><sup>15)</sup><sup>16)</sup> auf Papier, der Farbreaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>17)</sup> nach früheren Angaben. Die Verhältniszahlen bei Lösungsmittelgemischen beziehen sich auf Volumteile. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Alk = Äthanol, Ae = Äther, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-

<sup>10)</sup> T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Faraday Soc. Nr. 7, 305 (1949).

<sup>11)</sup> J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292, Fussnote 2 (1944).

<sup>12)</sup> O. Schindler & T. Reichstein, Helv. 34, 108 (1951).

<sup>13)</sup> H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. 36, 357 (1953).

<sup>14)</sup> E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. 37, 680 (1954).

<sup>15)</sup> W. D. Raymond, Analyst 63, 478 (1938); 64, 113 (1939).

<sup>16)</sup> J. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. 52, 643 (1952).

<sup>17)</sup> J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 31, 883 (1948).

Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid (entsäuert), Me = Methanol, To = Toluol, W = Wasser.

Isolierung von Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid aus Konzentrat W. Die Fraktionen 43–62 der Verteilungschromatographie von 249 mg Konzentrat W (durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt) (vgl. Publikation von *E. Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1030, resp. 1031/32) wurden vereinigt. Sie ergaben nach gründlicher Trocknung im Vakuum 86 mg amorphen Rückstand (Papierchromatogramm vgl. Fig. 4). 85 mg dieses Materials wurden mit 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 22 Std. bei 36° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab 109 mg Rohprodukt, das sofort an 4,0 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen der Fraktionen dienten je 11 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel.

Die Fraktionen 1–6 (eluiert mit Be-Chf-(4:1) und (3:2)) ergaben 5 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion schwach positiv.

Fraktion 7 (eluiert mit Be-Chf-(2:3)) ergab 37 mg amorphes Material, *Kedde*-Reaktion stark positiv. Im Papierchromatogramm war ein Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid entsprechender Fleck sichtbar. Kristallisierte nicht nach Impfen mit Kristallen aus Fraktion 8.

Fraktion 8 (20 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:3)) gab aus Me-Ae 15 mg Kristalle vom Doppel-Smp. 156–160°/230–250° (Umwandlung zu Nadeln bei 176–203°). Nach zweimal Umkristallisieren aus Me-Ae 10 mg feinkörnige Kristalle vom Doppel-Smp. 145–175°/236–258° (Zers., mit Umwandlung bei ca. 176°);  $[\alpha]_D^{25} = +10,6^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,765 in Chf). Teilsynthetisch bereitetes Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid<sup>6)</sup> zeigte den Doppel-Smp. 140–178°/220–238° und  $[\alpha]_D^{25} = +11,8^\circ \pm 2^\circ$  in Chf. Die Mischprobe schmolz direkt bei 230–240° ohne Umwandlung. Die Laufstrecke im Papierchromatogramm (vgl. Fig. 5), die Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6) waren gleich wie beim teilsynthetischen Material<sup>6)</sup>.

Fraktion 9 (4 mg, eluiert mit Be-Chf-(2:3)) gab nach Impfen mit den Kristallen der Fraktion 8 einige wenige schmierige Kristalle.

Die Fraktionen 10 und 11 (eluiert mit Be-Chf-(1:2)) gaben 6 mg amorphes Material. *Kedde*-Reaktion positiv.

Die restlichen mit Chf und Chf-Me-Gemischen eluierten Fraktionen gaben wenig amorphes Material. *Kedde*-Reaktion negativ; verworfen.

Die Mutterlaugen der Kristalle von Fr. 8 und die Fraktionen 6–11 (insgesamt 55 mg) wurden vereinigt und nochmals sorgfältig an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Doch konnten weder papierchromatographisch einheitliche Fraktionen noch Kristalle erhalten werden. Keine der Fraktionen zeigte einen Fleck, dessen Laufstrecke Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid entsprach.

Versuche zur Isolierung von Strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid aus Konzentrat W. a) *Acetylierung der Fraktionen 63–65 der Verteilungschromatographie von 249 mg Konzentrat W* (durch milde saure Hydrolyse vorgereinigt; vgl. Publikation von *E. Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1031/32). Diese vereinigten Fraktionen (insgesamt 18 mg) wurden wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 19 mg rohes Acetylierungsgemisch. Im Papierchromatogramm waren keine dem Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid entsprechenden Flecke sichtbar, wenn 0,2 mg Substanz entweder im System Be:Chf-(9:1)/Fmd-An-(1:3) oder im System Be/Fmd-An-(1:3) liefen.

b) *Acetylierung von Konzentrat W*. Eine Probe von 23 mg Konzentrat W (durch milde, saure Hydrolyse gereinigt) wurde wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 27 mg rohes Acetylierungsgemisch. Im Papierchromatogramm war kein dem Penta-O-acetyl-strophanthidol- $\beta$ -D-glucosid entsprechender Fleck sichtbar (wie bei a), aber mit 0,4 mg Substanz ausgeführt). Ein analoges Resultat wurde bei einer Probe von Konzentrat W gefunden, die nicht durch milde, saure Hydrolyse gereinigt war.

Untersuchung der Fraktionen 27–37 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W. 17 mg der vereinigten Fraktionen 27–37 (total 21 mg) (vgl. Publikation *E. Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1031), in denen Subst. II angereichert war, wurden wie oben beschrieben acetyliert. Übliche Aufarbeitung lieferte 25 mg Rohprodukt, das an

$\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde. Keine der Fraktionen kristallisierte bisher. Eine einzige zeigte im Papierchromatogramm einen einheitlichen Fleck, dessen Laufstrecke Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid entsprach. Doch konnte keine Kristallisation erreicht werden.

Untersuchung der Fraktionen 23–26 der Verteilungschromatographie von Konzentrat W. 23 mg der vereinigten Fraktionen 23–26 (vgl. Publikation *E. Schenker et al.*<sup>1)</sup>, Seite 1031) wurden wie oben beschrieben acetyliert. Die übliche Aufarbeitung gab 32 mg Rohprodukt, das im Papierchromatogramm mehrere Flecke zeigte. Weitere Versuche wurden deshalb nicht unternommen.

### Zusammenfassung.

Die Isolierung von Strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid als krist. Tetra-O-acetyl-strophanthidin- $\beta$ -D-glucosid aus *Periploca nigrescens Afzel* wird beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

## 39. Die Glykoside von *Glossostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock*<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 172. Mitteilung<sup>2)</sup>

von **R. Mauli, Ch. Tamm** und **T. Reichstein**.

(12. I. 57.)

Am 22. Sept. 1952 brachte uns Herr PD. Dr. *H. Hess* zwei Flaschen mit den in Alkohol eingelegten ganzen Pflanzen (Zweige, Wurzeln und Blätter) einer afrikanischen Asclepiadacee, die er im Mai in Angola gesammelt hatte, und die ihm durch ihren stark bitteren Geschmack aufgefallen war. Er stellte uns auch ein zugehöriges, sehr schön gepresstes Herbarmuster (vgl. Tafel) zur Verfügung. Wegen Mangel an Vergleichsmaterial war ihm eine sichere Bestimmung nicht möglich. Diese wurde in zuvorkommender Weise im Herbarium der Royal Botanical Gardens Kew ausgeführt. Am 12. März 1953 schrieb uns Herr *E. Milne-Redhead*:

„The Asclepiadacee is what my colleague, Mr. *A. A. Bullock* now calls *Glossostelma spathulatum* (*K. Schum.*) *Bullock*. It used to be known as *Xysmalobium spathulatum* (*K. Schum.*) *N. E. Br.* Mr. *Bullock* has given the synonymy of the species in the *Kew Bulletin* 1952, page 414<sup>3)</sup>.,

Angaben über chemische Untersuchungen oder über eine besondere Verwendung dieser Pflanze konnten wir nicht finden. Wir be-

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. *R. Mauli*, Basel 1957.

<sup>2)</sup> 171. Mitteilung: *R. Mauli & Ch. Tamm*, *Helv.* **40**, 299 (1957).

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn P.D. Dr. *H. Hess* auch hier bestens für das schöne Material sowie die zugehörigen Angaben und den Herren *E. W. B. H. Milne-Redhead* und *A. A. Bullock* für die Bestimmung.