# 204. Die Glykoside der Samen von Strophanthus Petersianus *Klotzsch*, Strophanthus grandiflorus (*N.E.Br.*) *Gilg* und einer weiteren verwandten Variante (möglicherweise Kreuzung).

1. Mitteilung.

Glykoside und Aglykone, 63. Mitteilung[1])

von **J. v. Euw** und **T. Reichstein.**

(26. VII. 50.)

Im folgenden beschreiben wir die Untersuchung der Glykoside der Samen von 3 Varianten einer Strophanthusart, die wahrscheinlich am richtigsten als Str. Petersianus *Klotzsch* zu bezeichnen ist. *Gilg* unterscheidet den nahe verwandten Str. grandiflorus *(N. E. Br.) Gilg* als besondere Art, während andere Botaniker diese Form nur als Variante von Str. Petersianus ansehen. Pater Dr. *Jacob Gerstner* (†), der uns auch dieses Samenmaterial beschaffte, schrieb uns dazu wie folgt:

„Ich bin ganz überzeugt, dass Str. grandiflorus und Str. Petersianus nur zwei verschiedene Standortsformen derselben Art sind, nämlich:

Str. grandiflorus *(N.E.Br.) Gilg* = Forma littoralis. Wächst im nebelreichen Küstenbusch mit viel Sonne und nur ca. 40 Fuss über dem Grundwasserspiegel des nahen Flusses, den die langen Wurzeln zu erreichen vermögen.

Str. Petersianus *Klotzsch* = Forma montana. Wächst bis auf 2000—3000 Fuss Höhe im Granitgebirge und sehr wasserarmen xerophytischen Trockenwald."

Ausserdem sandte er uns Samen von zwei Sträuchern einer weiteren Variante, von der er vermutete, dass es sich um eine natürliche Kreuzung zwischen Str. Petersianus und Str. Courmontii *Sacl.* handelt. Diese wird hier als Nr. *J. G.* 7200 bezeichnet.

Da die Samen dieser drei Varianten bisher chemisch dasselbe Resultat gegeben haben, soll die Untersuchung gemeinsam beschrieben werden; die Namen werden im obigen Sinne verwendet.

### Strophanthus grandiflorus *(N.E.Br.) Gilg.*

Von dieser Variante standen uns folgende 3 Samenproben zur Verfügung[2]):

a) 28 g (*J. Gerstner*, Nr. 6578) „Gesammelt 19. Mai 1948 an der False Bay (= westliche Ausbuchtung des St. Lucia Lake, Distr. Hlabisa im Norden von Zululand (Südafrika). Unreif. Geerntet von Lianen, die auf hohen Bäumen im dichten, geschlossenen Trockenwald wuchsen."

b) 226 g (*J. Gerstner*, Nr. 6578) „Gesammelt Ende Mai 1948 daselbst, auch noch unreif. Hauptsächlich von hohen Lianen, einige auch von strauchförmig wachsenden Pflanzen."

---

[1]) 62. Mitteilung, *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 1546 (1950).

[2]) Angaben nach Originalbriefen etwas gekürzt.

c) 4,2 kg (*J. Gerstner*, Nr. 6629) „Gesammelt 24. Juli 1948. Entlang dem mittleren Umkomati-Fluss 50 Meilen nördlich von Lourenço Marques, bei Villa Luiza (23 Meilen nördlich Lourenço Marques), sowie bei Port Herrico[1]), nahe von Bella Vista (40 Meilen südlich Lourenço Marques), im sandigen Afzelia quanzensis-Wald. Diese Probe stammte von ca. 500 Früchten, die hauptsächlich auf strauchförmigen Pflanzen wuchsen. Davon waren bei der Ernte 5% offen (völlig ausgereift) und 20% rotbackig und gelblich, also auch ganz reif. Der Rest war grün, aber voll entwickelt und wurde künstlich nachgereift. Länge der Doppelfrucht bis 80 cm. Die Früchte dieser Art öffnen sich bei der Reife explosionsartig, wobei der ganze Inhalt, Samen mit Flugapparat wie ein weisses Huhn herausquillt. Die Schote ist glatt aber kantig, im Querschnitt also nicht rund wie bei Str. kombé.

Str. grandiflorus wächst ebenso wie Str. kombé und Str. Gerrardi entweder als 30—40 Fuss hohe Liane oder in Strauchform. Letzteres scheint sekundär bedingt, wenn der den Keimling beschattende Strauch von der wachsenden Liane erdrückt wird, verkümmert oder abstirbt. Im Afzeliawald (Mahagoni) ist das die Regel. Ich sah nur eine Liane auf einer Afzelia."

Dr. *Gerstner* sandte Herbarexemplare seiner Nr. 6578 an das National Herbarium in Pretoria zur Bestimmung und erhielt von Miss *J. Verdoorn* (senior botanist) folgende Antwort:

„After a long investigation by Miss *Bruce* and me, we have decided that your specimen agrees with the specimen from Delagoa Bay figured in the Botanical Magazine and called Str. Petersianus var. grandiflorus. Unfortunately the follicle is not mentioned in the description. Later *Gilg* raised it to specific rank and included a large range of specimens from East Africa under this name. Aparently *Stapf* did not agree with this. But even if *Gilg* did confuse two species his name Str. grandiflorus *Gilg* remains for the Delagoa Bay plant. When I am in Lourenço Marques in July I shall try to find out whether there is just one species with those glabrous leaves, long tails and large smooth, blackish follicles."

Dr. *Gerstner* sandte uns auch Herbarexemplare seiner Nr. 6629. Herr *J. Monachino* vom Herbarium des Botanical Garden New York, hatte die Freundlichkeit, ein solches zu kontrollieren. Er schrieb uns am 27. 3. 50: „The determinations as they appear above, are correct in my opinion. This species is probably best referred to Str. Petersianus *Klotzsch*. Str. *grandiflorus is probably only a large flowered form of* Str. Petersianus, and I doubt that it merits even a varietal status of the latter."

Str. Petersianus *Klotzsch* (*J. Gerstner*, Nr. 7199).

Diese Variante fand Dr. *Gerstner* zuerst auf dem Wege von Salisbury nach Limba, bei Blantyre (Nyassaland), dann besonders auf dem Bergrücken bei Nyangao (dieses Dorf liegt am Lukuledifluss, südwestlich von Lindi (Süd-Tanganyika).

„Die Pflanzen waren von den oben als Str. grandiflorus bezeichneten etwas verschieden. Stengel, Blüte und Schoten waren zwar nicht zu unterscheiden. Laubwerk aber sehr dicht und Blätter nur halb so gross mit 2mal 3—6 Seitennerven, sind weniger spitz, also kürzer und haben mehr die Form eines Bougainvilleablatts, während die Blätter von Str. grandiflorus einem Birnbaumblatt ähneln, haben aber dieselbe Oberflächenbeschaffenheit. Stengel hat 8 charakteristische, ca. 1 cm vorstehende, dreieckige, keilförmige Protuberanzen am Knoten des Stengels wie Str. grandiflorus."

Wir erhielten 3 Proben der zugehörigen Samen:

a) 350 g Samen gesammelt 15. 8. 49 bei Tua (teilweise unreif);

b) 460 g Samen gesammelt 7. 8. 49 bei Nyangao (nicht ganz reif, aber besser als a));

c) 570 g Samen gesammelt 17. 8. 49 bei Nyangao (fast reif, beste Qualität).

[1]) Der Trockenwald von Port Herrico enthält nach *Gerstners* Angaben ausser Str. grandiflorus auch Str. Gerrardi sowie Str. kombé. — Diese 3 laubabwerfenden Strophanthusarten wachsen besonders in trockenen Flusstälern mit laubabwerfendem Wald, sandigem Boden und viel Nebel.

Dr. *Gerstner* sammelte für uns auch Herbarmaterial, das er nicht gleich absenden konnte, da wegen der damals eingetretenen Pfundabwertung die Post vorübergehend keine Pakete annahm. Da er kurz darauf starb und das Material zu seiner anderen Hinterlassenschaft kam, haben wir leider keine Möglichkeit, es botanisch kontrollieren zu lassen. Bei der grossen Sachkenntnis und Gewissenhaftigkeit, die Dr. *Gerstner* eigen war, glauben wir aber, dass die Samen wirklich dem Str. Petersianus typ. entsprechen.

Weitere Variante (event. Kreuzung (?) (*J. Gerstner*, Nr. 7200).

Dr. *Gerstner* schrieb: „Ich fand auf dem Bergrücken von Nyangao auch 2 Büsche, die sich besonders in der Rinde vom Str. Petersianus typ. unterschieden. Die dicken Stengel nahe am Boden zeigten nicht nur die für Str. Petersianus charakteristischen 8 (meist doppelten) Höcker am Knoten des Stengels, sondern die Rinde war auch noch „geflügelt", wie bei Str. Courmontii[1]). Auch die Samen waren etwas kürzer und röter als beim Str. Petersianus typ., Schoten, Blätter und Blüten waren dagegen vom Str. Petersianus nicht zu unterscheiden. Vermute, dass es sich um eine Kreuzung zwischen Str. Petersianus und Courmontii handelt. Blütezeit fällt hier für beide Arten fast zusammen, und die Standorte sind oft nur wenige hundert Meter voneinander entfernt."

Wir erhielten 120 g Samen von diesen zwei Büschen. Da sie sich chemisch von Str. grandiflorus und Str. Petersianus nicht unterschieden, wohl aber von Str. Courmontii, hielten wir es für richtig, sie hier zu erwähnen.

## Isolierung der Glykoside.

Die Aufarbeitung der Samen geschah genau gleich wie in früheren Fällen[2]), d. h. wir verzichteten darauf, die darin wahrscheinlich enthaltenen Di- und Polyglykoside zu isolieren, sondern liessen den wasserlöslichen Teil der in den Samen enthaltenen Fermente zur Wirkung gelangen und isolierten anschliessend die Monoglykoside. Diese wurden nach üblicher Reinigung mit $Pb(OH)_2$ wie früher durch fraktioniertes Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, Chloroform und Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch[3])[4]) in drei Rohfraktionen erhalten.

Im ganzen wurden von Str. Petersianus (*J.G.* Nr. 7199) die zwei Proben b) und c), von Str. grandiflorus (*J.G.* Nr. 6629) zwei Teile der Samenprobe c) zu verschiedenen Zeiten und schliesslich eine Probe der vermeintlichen Kreuzung (*J.G.* Nr. 7200) extrahiert. Über das Resultat orientiert folgende Tabelle, wobei für jede Pflanzen-Varietät nur das Resultat einer Probe erwähnt ist. Details siehe Experimenteller Teil.

Aus den Ätherextrakten aller fünf Proben liess sich teilweise durch direkte Kristallisation, teilweise nach Chromatographie an alkalifreiem $Al_2O_3$[5]) als einziges bisher kristallisierendes Glykosid das bekannte[6]) Sarmentocymarin isolieren. In manchen Fällen

[1]) Vgl. Skizze, Helv. **33**, 1006 (1950).

[2]) *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 465 (1950).

[3]) Verhältnis der Volumenteile.

[4]) Von *A. Stoll, J. Renz & W. Kreis*, Helv. **20**, 1484 (1937) zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen.

[5]) Bereitet nach *J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **27**, 1287 (1944), S. 1292, Fussnote 2; reaktiviert bei 190°.

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

| | Ausbeute aus | | |
|---|---|---|---|
| | Str. Petersianus (*J. Gerstner*, Nr. 7199) 500 g Samenprobe c) | Str. grandiflorus (*J. Gerstner*, Nr. 6629) 1800 g Samenprobe c) | Vermeintliche Kreuzung (*J. Gerstner*, Nr. 7200) 55 g Samen |
| Petrolätherextrakt = fettes Öl . . . | 138 g = 27,6 % | 500 g = 28 % | 17,5 g = 31,8 % |
| Ätherextrakt . . . | 1,6 g = 0,32 % | 6,5 g = 0,36 % | 0,415 g = 0,76% |
| Chloroformextrakt . | 0,420 g = 0,084% | 6,25 g = 0,347% | 0,16 g = 0,29% |
| Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt . . | 4,2 g = 0,84 % | 14,6 g = 0,81 % | 0,33 g = 0,60% |
| Gehalt an Sarmentocymarin[1]) . . . | 0,493 g = 0,098% | 1,15 g = 0,064% | 0,033[2])g = 0,06%[2]) |

wurden bei der Chromatographie auch kleinere oder grössere Mengen Sarmentogenin erhalten, und dasselbe Aglykon konnte meistens auch noch durch Chromatographie der Chloroformextrakte erhalten werden. Wir glauben, dass das Genin durch Enzymwirkung während der Aufarbeitung entstanden ist, denn frische Samenproben gaben relativ viel Genin, währenddem die Menge von Sarmentocymarin überwog, wenn die Samen erst mehrere Monate nach der Ernte extrahiert wurden. In der Tabelle sind die Ausbeuten angegeben, die sich ergeben, wenn man die Ausbeute an krist. Sarmentocymarin und die mit dem Faktor 534,7/390,5 multiplizierte Ausbeute an krist. Sarmentogenin addiert, was der minimal in den Samen enthaltenen Menge an Sarmentocymarin entsprechen dürfte.

Wie sich daraus ergibt, sind die so berechneten Ausbeuten für alle drei Strophanthus-Varianten sehr ähnlich und liegen bei 0,06—0,10%. Das aus Str. Petersianus und den beiden andern Varianten isolierte Sarmentocymarin entsprach in der Kristallform (siehe Abb. 1), sowie in allen Eigenschaften dem von *Jacobs & Heidelberger*[3]) beschriebenen Material, das wir direkt vergleichen konnten[4]). Wie von Herrn Dr. *Reber* beobachtet[5]), kann Sarmentocymarin aus Aceton-Äther auch in einer höher schmelzenden Form erhalten werden (vgl. Abb. 2). Das aus Str. Petersianus erhaltene Präparat verhielt sich gleich.

---

[1]) Ausbeute an krist. Sarmentocymarin plus die mit 534,7/390,5 multiplizierte Ausbeute an krist. Sarmentogenin.

[2]) Nur aus Ätherextrakt, also ohne Berücksichtigung der im Chloroformextrakt eventl. vorhandenen Anteile.

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

[4]) Wir danken Dr. *Jacobs* auch hier bestens für die Überlassung einer Vergleichsprobe seines Präparates.

[5]) Siehe spätere Mitteilung.

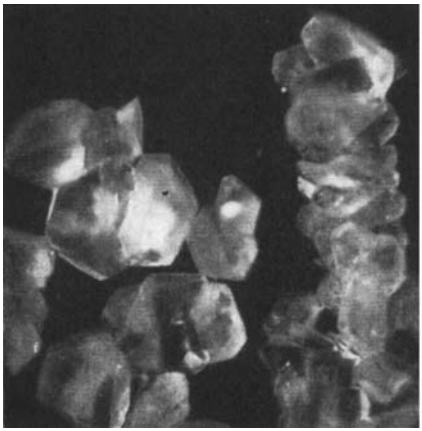

Abb. 1.
Sarmentocymarin Smp. 129—132°
Dihydrat aus Methanol-Äther 10-fach[1]).

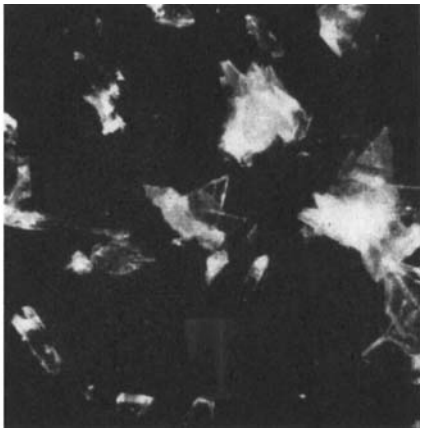

Abb. 2.
Sarmentocymarin Smp. 206—208°
aus Aceton-Äther 35-fach[1]).

In zwei Proben wurde auch noch der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt untersucht.

Im Falle der 500 g Str. Petersianus (Probe c) haben wir die 4,2 g dieses Materials zunächst einer milden Hydrolyse durch halbstündiges Kochen mit 0,05-n. $H_2SO_4$ in 50-proz. Methanol unterworfen[2]). Dadurch sollten Reste von noch vorhandenen Polyglykosiden entfernt werden, soweit sie sich von 2-Desoxyzuckern ableiten und einer enzymatischen Spaltung entgangen waren. Diese Behandlung gab aber nur 160 mg chloroformlösliches Material. Ob die genannte milde Hydrolyse anderweitige Veränderungen verursacht hat, steht nicht sicher fest. Aus den Anteilen, die sich nach dieser Hydrolyse der wässerigen Lösung wieder erst mit Chloroform-Alkohol (2:1) entziehen liessen (3,345 g) konnten teilweise durch direkte Kristallisation, teilweise durch Chromatographie 3 kristallisierte Stoffe erhalten werden, deren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich sind und deren Einheitlichkeit nicht völlig gesichert ist. Wir nennen sie vorläufig Substanz Nr. 792, Substanz Nr. 793 und Substanz Nr. 794. Die Reinheit des in diesem Versuch erhaltenen Präparates von Nr. 794 ist besonders unsicher. Zuerst wurde vermutet, es könnte sich um unreine Nr. 793 handeln; das Ergebnis bei der entsprechenden Fraktion aus Str. grandiflorus (siehe unten) spricht aber dagegen. Die 3 Substanzen 792, 793 und 794 sind wahrscheinlich digitaloide Glykoside. Dafür spricht auch das Ultraviolett-Absorptionsspektrum (siehe Kurven), das in beiden Fällen ein hohes

[1]) Photo *E. Schulz*, Basel.

[2]) Vgl. *A. Katz*, Helv. **31**, 993 (1948), sowie *J. Schmutz & T. Reichstein*, Pharmac. acta Helv. **22**, 167 (1947).

Maximum bei etwa 217 m$\mu$ aufweist. Das zweite schwache Maximum von Subst. 793 bei etwa 300 m$\mu$ könnte von einer Oxogruppe herrühren. Subst. 794 gab bei etwa 280 m$\mu$ nur eine schwache Inflexion, möglicherweise durch eine geringe Verunreinigung. Diese 3 Substanzen sind noch nicht genauer untersucht. Die vorliegenden

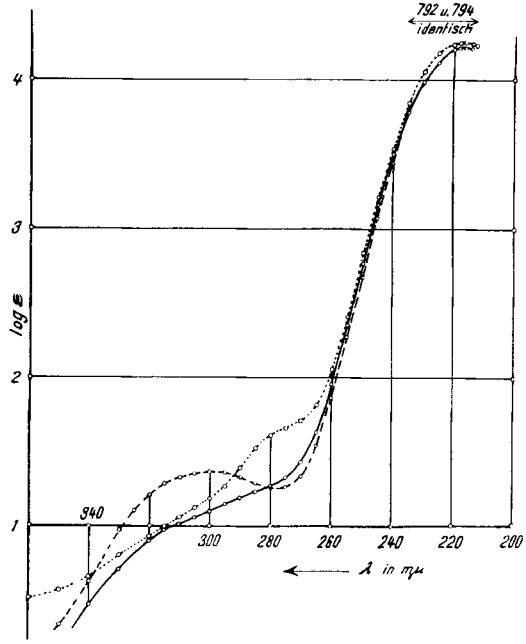


Fig. 3.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol[1]).

– – – Substanz Nr. 792, berechnet auf $C_{29}H_{44}O_{10}$ = 552,6.

— — — Substanz Nr. 793, berechnet auf $C_{29}H_{42}O_{11}$ = 566,6.

····· Substanz Nr. 794 (von 212,5—235 m$\mu$ identisch mit Nr. 793), berechnet auf $C_{29}H_{44}O_{11}$ = 568,6.

Analysen wären verträglich mit den Formeln $C_{29}H_{44}O_{10}$ für Subst. Nr. 792, $C_{29}H_{44}O_{11}$ für Nr. 793 und $C_{29}H_{44}O_{10}$ für Nr. 794. Alle drei sind frei von Methoxyl. Diese Formeln bedürfen noch der Bestätigung; es ist auch noch unsicher, ob es sich um 3 neue Stoffe handelt, oder ob diese, oder einer davon, mit bekannten Glykosiden identisch sind. Substanz Nr. 792 wurde nur in kleiner Menge (0,023%) erhalten, Substanz Nr. 794 in noch geringerer Menge, während die Ausbeute an 793 etwa 0,19% betrug. Bei letzterem Stoff handelt es sich offenbar um ein Hauptglykosid dieser Samen.

[1]) Aufgenommen von Herrn *P. Zoller* in einem *Beckman* Quarz Spektrophotometer Modell DU.

Ein etwas abweichendes Bild wurde beim Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt aus Str. grandiflorus erhalten. Es wurde bisher erst das Material aus dem zweiten Versuch untersucht. Dieses haben wir in zwei Teilen etwas verschieden behandelt. Ein Teil wurde direkt an $Al_2O_3$ chromatographiert und gab als einzige Kristallart eine kleine Menge Substanz Nr. 794. Der zweite Teil wurde wie oben mild hydrolisiert und das so gereinigte Material chromatographiert. Es wurde wiederum nur Substanz Nr. 794 in etwas besserer Ausbeute (0,05% des Samengewichts) erhalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Samen von Strophanthus Petersianus nach enzymatischer Hydrolyse aus den äther- und chloroform-löslichen Anteilen als einziges kristallisierbares Glykosid Sarmentocymarin lieferten. Sie verhielten sich in dieser Beziehung wie die Samen der bisher unbekannten Species, aus der (oder den) früher Sarmentocymarin isoliert worden war[1]), nur dass die Ausbeute (0,1% oder weniger) etwa 4,5 mal geringer war. Die erst mit Chloroform-Alkohol (2:1) extrahierbaren Anteile gaben drei wahrscheinlich neue Stoffe (Subst. Nr. 792, 793 und 794), davon nur 793 in grösserer Menge (0,19%), während die genannte unbekannte Species aus den entsprechenden Anteilen Sarmentosid A und Sarmentosid B geliefert hatte. Auch die hier als Str. grandiflorus bezeichnete Varietät sowie die vermeintliche Kreuzung gaben aus dem äther- und chloroformlöslichen Anteilen als einziges kristallisierbares Glykosid Sarmentocymarin (0,06—0,07%). Der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt von Str. grandiflorus gab hingegen nur Subst. Nr. 794 (0,05%). Es ist auffallend, dass aus dieser Variante bisher keine Substanz-Nr. 793 isoliert werden konnte. Ob dieser merkbare, wenn auch unbedeutende Unterschied im Resultat einem wirklichen Unterschied im Glykosidgehalt der zwei Strophanthusvarianten entspricht, ist aber nicht als bewiesen zu betrachten. Er kann auch durch kleine Unterschiede in der Aufarbeitung vorgetäuscht oder zufällig bedingt sein.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sarmentocymarin haben diese Samen den Vorteil, dass dieses sich daraus relativ leicht und ohne Verunreinigungen gewinnen lässt. Nachteilig ist die geringe Ausbeute.

## Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° etwa ± 2°, darüber etwa ± 3°. Substanzen zur Drehung wurden 1 Stunde im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

[1]) Vgl. die Angaben bei *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 465 (1950) und die frühere Literatur daselbst.

## Strophanthus Petersianus *Klotzsch* (*J. Gerstner* Nr. 7199).

### Farbreaktion[1]) der Samen (Probe c)[2]).

Die Samen waren hellbraun gefärbt, die ursprünglich wahrscheinlich dichte Behaarung war teilweise abgerieben. Dort, wo sie erhalten war, erschienen die Samen seidig hellbeige. Beim Zerkauen schmeckten sie nur schwach bitter. Für die folgende Prüfung wurden mit dem Mikrotom 0,05 mm dicke Schnitte in Querrichtung aus dem mittleren Teil des Samens entnommen, auf dem Objektträger mit 2 Tropfen 80-proz. $H_2SO_4$ bedeckt und offen (ohne Deckglas) bei 50facher Vergrösserung im durchfallenden Licht beobachtet. Endosperm und Cotyledonen wurden nicht getrennt.

| Zeit in Minuten | Cotyledonen | Endosperm |
|---|---|---|
| 0 | farblos | farblos |
| 1 | hellgelb und rosa | gelblich und hellrosa |
| 2 | orange-rosa und lila | bräunlich-orange und rosa |
| 5 | orange-rosa und lila | bräunlich-orange, rosa und lila |
| 10 | orange-rosa und lila | hellrosa und lila |
| 20 | braunlila und violett | braun-orange und hell-lila |
| 60 | schwach lila | schwach lila |
| 120 | hellgrau mit Lilastich | hellgrau mit Lilastich |

Unter Lila wird hier ein rotstichiges, unter violett ein blaustichiges Violett verstanden. Orange und rosa usw. bedeuten beide Farben nebeneinander.

Extraktion der Samen. (Samenprobe c, beste Qualität, verarbeitet 17. November 1949.)

500 g Samen wurden genau wie bei Str. Sarmentosus beschrieben[3]) behandelt und gaben 138 g (= 27,6%) Petrolätherextrakt (fettes Öl), 1,6 g (= 0,32%) Ätherextrakt, 0,420 g (= 0,084%) Chloroformextrakt und 4,2 g (= 0,84%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

### Trennung des Ätherextraktes.

Die 1,6 g Ätherextrakt gaben aus feuchtem Methanol-Äther 370 mg krist. Sarmentocymarin. Die Mutterlauge (1,22 g) wurde nach der Durchlaufmethode an 35 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert. Die Fraktionen 1—6 (eluiert mit Benzol und Benzol-Chloroform bis zu 60% Chloroform-Gehalt) gaben 0,3 g öliges Material, das in Äther-Petroläther leicht löslich war (verworfen). Die Fraktionen 7—10 (eluiert mit reinem Chloroform) gaben zusammen 0,417 g Eindampfrückstand und daraus 82 mg krist. Sarmentocymarin. Die weiteren mit Chloroform-Methanol (bis zu 20% Methanol-Gehalt) eluierten Fraktionen 11—18 gaben 285 mg amorphes Material. Mit Chloroform-Methanol (7:3) sowie mit Chloroform-Methanol-Essigester (1:1:1) und mit demselben Gemisch unter Zusatz von 0,5 und 1% Eisessig liessen sich in 4 Fraktionen (Nr. 19—22) noch 200 mg braunes Harz isolieren, das bisher nicht kristallisierte. Totalausbeute somit 0,452 g (= 0,905%) krist. Sarmentocymarin.

---

[1]) *E. Gilg & J. Schuster*, Ber. Dtsch. Pharmac. Ges. **29**, 290 (1919); *F. J. Mathiesen*, Pharmac. acta Helv. **2**, 228 (1927); **3**, 21, 34 (1928).

[2]) Die vermeintliche Kreuzung (*J. G.* Nr. 7200) verhielt sich bei gleichzeitiger Prüfung genau gleich. Kleine Unterschiede sind bei verschiedenen Samen derselben Probe fast stets zu beobachten.

[3]) *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 465 (1950).

### Trennung des Chloroformextraktes.

Die 0,42 g Chloroformextrakt wurden wie oben an 12 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert. Fraktion Nr. 1 (eluiert mit Benzol-Chloroform (1:1)) gab 8 mg ätherlösliches Öl (verworfen). Die Fraktionen 2—4 (eluiert mit reinem Chloroform) gaben zusammen 120 mg Material; dieses lieferte aus Methanol-Äther 30 mg krist. Sarmentogenin. Die Fraktionen 5—8 (eluiert mit Chloroform, sowie mit Chloroform-Methanol bis zu 3% Methanol-Gehalt) gaben 180 mg Sirup, der auch nach Impfen mit Substanz Nr. 762 (aus Str. Gerrardi und Str. Courmontii) keine Kristalle lieferte. Die Fraktionen 9—12 (eluiert mit Chloroform-Methanol bis zu 30% Methanolgehalt) gaben 31 mg gelben Sirup. Die Fraktionen 13—16 (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat sowie mit demselben Gemisch unter Zusatz von 0,4, 0,8 und 1,5% Eisessig) gaben noch 70 mg braunes Harz. Totale Ausbeute somit 30 mg Sarmentogenin. Diese entsprechen 41 mg Sarmentocymarin. Die verwendeten Samen dürften somit 0,493 g = 0,098% Sarmentocymarin enthalten haben.

### Trennung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extraktes.

Die 4,2 g Material wurden in 100 cm³ Methanol gelöst, mit 100 cm³ 0,1-n. wässeriger $H_2SO_4$ versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Wasser auf 130 cm³ gebracht und noch 30 Minuten auf 60° erwärmt. Hierauf wurde im Vakuum bei 25° auf 60 cm³ eingeengt und 4mal mit je 150 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge passierten der Reihe nach 3 weitere Scheidetrichter mit 15 cm³ Wasser, 20 cm³ 2-n. Sodalösung und 20 cm³ Wasser, in denen sie gut geschüttelt wurden. Trocknen über $Na_2SO_4$ und Eindampfen gab 160 mg Chloroform-lösliches Material (nicht untersucht).

Die wässerige Phase wurde hierauf 5mal mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt und die Auszüge mit obigen Waschflüssigkeiten gewaschen. Trocknen über $Na_2SO_4$ und Eindampfen gab 1,115 g Extrakt A.

Weiteres 3maliges Ausschütteln mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) gab noch 0,755 g Material, Extrakt B.

Die zum Waschen benützte Sodalösung wurde hierauf mit $H_2SO_4$ bis zur knapp lackmussauren Reaktion versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei 40 mg Material resultierten (verworfen). Die wässerige Phase wurde mit der schwefelsauren wässerigen Hauptlösung vereinigt und im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 40 cm³ eingeengt, und dieses Konzentrat noch 5mal mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Es wurde mit 15 cm³ Wasser, 15 cm³ 2-n. Sodalösung und 15 cm³ Wasser wie oben gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 1,39 g Material (Extrakt C). Weiteres 5maliges Ausschütteln gab nur noch 85 mg Material (vereinigt mit C). Ansäuren der Sodalösung und Ausschütteln mit Chloroform-Alkohol (2:1) gab noch 80 mg Rückstand (verworfen).

Extrakt A gab aus Methanol mit wenig Äther 30 mg Kristalle, Smp. 210—225° (Zers.). Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab 10 mg kleine, farblose Körner, Smp. 219—223° (Zers.). Färbung mit 84-proz. $H_2SO_4$: orangegelb (nach einer Minute); orangerot (nach 2′); orangerot mit Braunstich (nach 5′); orange-hellbraun (nach 10′); hellbraun mit Rotstich (nach 30′); braun-grau (nach 45′); grau (nach 60′). Wahrscheinlich lag nicht ganz reine Substanz Nr. 793 vor. Die vereinigten Mutterlaugen (1,11 g) wurden an 28 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert. Die Fraktionen 1—9 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 2—30% Methanolgehalt) gaben zusammen 135 mg amorphes Material. Die Fraktionen 10—19 (eluiert mit Chloroform-Methanol (7:3) und (6:4)) gaben nach mehrtägigem Stehen in sehr wenig Methanol-Äther teilweise Kristalle. Hierauf liessen sich weitere Mengen erhalten, wenn die Fraktionen in etwas Wasser gelöst und in der Wärme geimpft wurden. Der vereinigte Eindampfrückstand der Fraktionen 10—19 wog 383 mg und gab aus heissem Wasser 113 mg rohe Subst. Nr. 792 in farblosem, 6eckigen oder rhombischen Plättchen.

Die späteren Fraktionen (20—27) gaben teilweise Kristalle von sehr verschiedenen, zwischen 200 und 245° liegenden Schmelzpunkten. Daher wurde dies ganze Material (380 mg) nochmals an 10 g $Al_2O_3$ vorsichtig chromatographiert. (Fraktionen als 1′—18′ bezeichnet).

Fraktion 1′ (eluiert mit Chloroform-Methanol (85:15)) gab 10 mg amorphes Material. Die Fraktionen 2′—10′ (zusammen 211 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol (70:30) und (60:40) sowie mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)) gaben aus Wasser langsam Substanz Nr. 793 in feinen Nadeln vom Smp. ca. 180—183° (zähflüssig). Zur Reinigung wurden alle Kristalle verreinigt, in Methanol gelöst, im Vakuum eingedampft und heiss in Aceton aufgenommen. Gab 15 mg krist. Subst. Nr. 793 vom Smp. 257—259° (Zers.). $[\alpha]_D^{19} = -19{,}4° \pm 2°$ (c = 0,9806 in Methanol) und aus den Mutterlaugen noch 6 mg vom Smp. ca. 180—183°.

Die Fraktionen 11′—18′ (eluiert mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1) unter Zusatz von 0,1—2% Eisessig) gaben noch 105 mg amorphes Material.

Extrakt B (755 mg) gab aus Methanol-Äther 330 mg rohe krist. Subst. Nr. 793. Extrakt C (1,475 g) gab analog noch 410 mg rohe krist. Subst. 793. Die vereinigten Mutterlaugen von B und C (1,5 g) wurden an 38 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert.

Die Fraktionen 1—3 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 3—15% Methanolgehalt) gaben 45 mg braunen Sirup.

Fraktion 4 (eluiert mit Chloroform-Methanol (70:30) (85 mg)) gab aus Wasser zunächst 31 mg Kristalle, die nach starkem Verreiben bei 226—245° (Zers.) schmolzen. Die Mutterlauge lieferte aus Aceton 32 mg Subst. Nr. 794 vom Smp. 257—259° (Zers.), $[\alpha]_D^{18{,}5} = -14{,}6° \pm 2°$ (c = 0,9555 in Methanol).

Die Fraktionen 5—9 (eluiert mit Chloroform-Methanol (70:30)) gaben zusammen 900 mg Material, aus Aceton 177 mg Subst. Nr. 793 vom Smp. 254—259° (Zers.), $[\alpha]_D^{17{,}5} = -20{,}8° \pm 2°$ (c = 1,0587 in Methanol).

Die Fraktionen 10—18 (eluiert mit Chloroform-Methanol von 30—60% Methanol-Gehalt sowie mit Chloroform-Methanol-Äthylacetat (1:1:1)) gaben 280 mg fast farbloses amorphes Material.

Die Fraktionen 19—24 (eluiert mit dem zuletzt genannten Gemisch unter Zusatz von 0,1—2% Eisessig) gaben zusammen 355 mg gelbes Harz, das bisher nicht kristallisierte.

Aus dem Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt wurden somit total erhalten: 113 mg (= 0,0226%) Subst. Nr. 792; 984 mg (= 0,19%) Subst. Nr. 793 und ca. 62 mg (= 0,0124%) Subst. Nr. 794.

Analog wurden 400 g Samen von Probe b) extrahiert (verarbeitet 7. 12. 49). Sie gaben 130 g (= 32,5%) Petrolätherextrakt (fettes Öl); 1,13 g (= 0,28%) Ätherextrakt; 0,810 g (= 0.20%) Chloroform-Extrakt und 2,84 g (= 0,71%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt. Aus dem Ätherextrakt liessen sich durch direkte Kristallisation 220 mg (= 0,055%) Sarmentocymarin isolieren. Eine Chromatographie der Mutterlaugen wurde bisher nicht vorgenommen, auch die andern Extrakte wurden bisher nicht untersucht.

## Strophanthus grandiflorus (*N. E. Br.*) *Gilg* (*J. Gerstner* Nr. 6629).

### Farbreaktionen der Samen (Probe c).

Die hellbraunen Samen waren etwas dichter behaart als diejenigen von Str. Petersianus und daher mehr beige im Aussehen. Die Schnitte gaben folgende Färbungen[1]).

[1]) Ausführung genau wie bei Str. Petersianus und genau zur selben Zeit.

| Zeit in Minuten | Cotyledonen | Endosperm |
|---|---|---|
| 0 | farblos | farblos |
| 1 | hellgelb und rosa | orange-rosa |
| 2 | hellrosa und lila | orange-gelb und schwach rosa |
| 5 | lila | bräunlich-orange und schwach rosa |
| 10 | lila und violett | bräunlich lila |
| 20 | lila und violett | hell-lila und violett |
| 60 | schwach lila | schwach lila |
| 120 | hell-grau | hell-grau |

Die Unterschiede gegenüber Str. Petersianus waren somit ganz unbedeutend.

Extraktion, erster Versuch (durchgeführt 10. Oktober 1948).

1,8 kg Samen (Probe c) wurden wie bei Str. Sarmentosus beschrieben extrahiert und gaben 505 g (= 28%) Petrolätherextrakt (fettes Öl); 6,5 g (= 0,36%) Ätherextrakt; 6,25 g (= 0,347%) Chloroformextrakt und 1,46 g (= 0,81%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Die 6,5 g Ätherextrakt wurden an 130 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert und gaben: Aus den Fraktionen 1—6 (eluiert mit Benzol, Äther sowie Äther-Chloroform-Gemischen bis zu 12% Chloroformgehalt) 1,65 g Petrolätherlösliches Öl (verworfen). Aus den Fraktionen 7 und 8 (eluiert mit Äther-Chloroform (8:2) und (7:3)) 150 mg krist. Sarmentocymarin und aus den Fraktionen 9—17 (eluiert mit Äther-Chloroform (1:1) sowie mit reinem Chloroform) 325 mg Sarmentogenin. Die späteren Fraktionen gaben nur amorphes Material.

Die 6,25 g Chloroformextrakt wurden ebenfalls an 120 g $Al_2O_3$ chromatographiert. Die Fraktionen 1—3 (eluiert mit Äther-Chloroform von 8—20% Chloroformgehalt) gaben zusammen 2,325 g Eluat. Daraus 405 mg krist. Sarmentogenin. Aus den späteren Fraktionen wurde nur amorphes Material erhalten.

Der Chloroform-Alkohol-Extrakt wurde bisher noch nicht untersucht. Total wurden an Kristallen somit erhalten: 150 mg (= 0,0083%) Sarmentocymarin und 730 mg (= 0,0405%) Sarmentogenin. Letzteres entspricht 1,0 g (= 0,055%) Sarmentocymarin. Wenn man annimmt, dass das Gemisch während der Aufarbeitung aus Sarmentocymarin entstanden ist, so würde die Gesamtausbeute an Kristallen einer Menge von 1,15 g (= 0,064%) Sarmentocymarin in den Samen entsprechen.

Zweiter Versuch (durchgeführt 1. Februar 1950).

400 g Samen von Str. grandiflorus (*J. G.* 6629) Probe c) gaben 107 g (= 26,8%) Petrolätherextrakt (fettes Öl); 1,645 g (= 0,411%) Ätherextrakt; 1,19 g (= 0,298%) Chloroformextrakt und 6,66 g (= 1,66%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherextrakt gab aus feuchtem Methanol-Äther 70 mg rohe Kristalle. Diese gaben aus Methanol-Aceton durch Einengen zuerst wenige Kristalle eines Nebenproduktes, Smp. 107—109°, schwer löslich in Aceton und Äther, leichter in Methanol, $H_2SO_4$-Reaktion: farblos. Aus dem Filtrat 57 mg rohes krist. Sarmentocymarin. Die verbliebenen Mutterlaugen (1,58 g) wurden an 45 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert. An Kristallen wurden erhalten: 72 mg Sarmentocymarin und 62 mg Sarmentogenin.

Der Chloroformextrakt gab nach Chromatographie lediglich noch 46 mg Sarmentogenin.

Trennung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extraktes aus Str. grandiflorus.

Die 6,66 g dieses Materials aus zweitem Versuch wurden in 2 Portionen wie folgt verarbeitet.

a) Direkte Chromatographie ohne vorherige Hydrolyse. (2,6 g (= 156 g Samen) wurden an 60 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographisch sehr sorgfältig in 36 Fraktionen aufgeteilt, beginnend mit einer Mischung von 98% Chloroform und 2% Methanol. Die Fraktionen 11—17 (eluiert mit Chloroform-Methanol (7:3))[1] lieferten Kristalle gleicher Art und wurden vereinigt (384 mg). Aus Wasser, Nadeln, Smp. 174—185°. Diese wurden aus Aceton umkristallisiert und lieferten 12 mg reinstes Material in kleinen, aus Körnchen zusammengesetzten Drusen vom Smp. 261—263° (Zers.); $[\alpha]_D^{19} = -15{,}3° \pm 2°$, nach Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$ identisch mit Nr. 794. Die Acetonmutterlaugen gaben beim Einengen noch 12 mg etwas weniger reine Kristalle, die teilweise bei 170°, zur Hauptsache bei 255—260° schmolzen.

b) Mit Vorhydrolyse. 3,95 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt (= 240 g Samen) wurden mit 100 cm³ Methanol und 100 cm³ 0,1-n. $H_2SO_4$ 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt, 100 cm³ Wasser zugegeben, 30 Minuten auf 60—65° erwärmt und im Vakuum bei 30° auf 100 cm³ eingeengt. Nun wurde 4mal mit je 150 cm³ Chloroform ausgeschüttelt und der Reihe nach mit 20 cm³ Wasser, 20 cm³ 2-n. Sodalösung und 20 cm³ Wasser gewaschen. Trocknen über $Na_2SO_4$ und Eindampfen gab 0,34 g Material (noch nicht weiter untersucht). Die wässerige Phase wurde 11mal mit je 150 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt und wie oben gewaschen. Erhalten wurden 3,24 g Material, die nicht kristallisierten und an 100 g alkalifreiem $Al_2O_3$ chromatographiert wurden.

Die Fraktionen 9—12 (zusammen 520 mg) gaben als Aceton 110 mg krist. Subst. Nr. 794 vom Smp. 258—261° (Zers.), sowie weitere 10 mg Kristallreste. Die anderen Fraktionen kristallisierten bisher nicht.

An Kristallen wurden in diesem Versuch somit erhalten 122 mg (= 0,0305%) Sarmentocymarin, 108 mg (= 0,027%) Sarmentogenin und bei Zugrundelegung des Versuchs mit Vorhydrolyse auf die ganzen 400 g Samen umgerechnet etwa 200 mg (= 0,05%) Subst. Nr. 794. Das erhaltene Sarmentogenin entspricht einer Menge von 148 mg (= 0,037%) Sarmentocymarin. Die Gesamtausbeute aus diesen zwei Kristallarten würde somit einer Menge von 270 mg (= 0,0675%) Sarmentocymarin entsprechen.

Vermeintliche Kreuzung Str. Petersianus x Str. Courmontii (*J. Gerstner*, Nr. 7200).

55 g Samen[2]) wurden am 23. Januar 1950 wie oben verarbeitet und gaben 17,5 g (= 31,8%) Petrolätherextrakt, 0,415 g (= 0,76%) Ätherextrakt, 0,160 g (= 0,29%) Chloroformextrakt und 0,330 g (= 0,6%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Der Ätherextrakt lieferte aus Methanol-Äther 30 mg Kristalle, die sich aber als Gemisch von Sarmentocymarin mit Substanz Nr. 752[3]) erwiesen. Kristalle und Mutterlaugen wurden daher an 12 g $Al_2O_3$ chromatographiert, worauf sich 33 mg (= 0,06%) reines Sarmentocymarin isolieren liessen. Andere Kristalle konnten nicht erhalten werden.

Chloroformextrakt und Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt dieser Samenprobe wurden noch nicht untersucht.

## Die erhaltenen Substanzen.

Sarmentocymarin aus Str. Petersianus (*J. G.* Nr. 7199).

Aus feuchtem Methanol-Äther als Dihydrat in dicken farblosen Prismen (siehe Abb. 1, Theoret. Teil) Smp. 129—132° (zähflüssig). Aus Aceton-Äther (Impfen) farblose,

[1]) Verhältnis der Volumteile.

[2]) Aussehen und Farbreaktion siehe bei Str. Petersianus.

[3]) *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **33**, 465 (1950) bes. S. 482.

meist zu Drusen vereinigte Plättchen (siehe Abb. 2, Theoret. Teil) Smp. 206—208°, $[\alpha]_D^{25} = -13{,}2^0 \pm 1^0$ (c = 2,0387 in Methanol).

20,400 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = -0{,}27^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde 4 Stunden im Hochvakuum über $P_2O_5$ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Gewichtsverlust 0,60%.

3,784 mg Subst. gaben 9,293 mg $CO_2$ und 3,038 mg $H_2O$

$C_{30}H_{46}O_8$ (534,67) Ber. C 67,39 H 8,67% Gef. C 67,02 H 8,89%

*Legal*-Reaktion: positiv (weinrot), *Keller-Kiliani*-Reaktion:[1]) positiv (blau). Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$: schwarz-braun (nach 1'), braun (nach 2'), olive (nach 5'), olive-grau (nach 10'), grünlich-grau (nach 30').

Die Spaltung mit 0,05-n. $H_2SO_4$ in 50-proz. Methanol (30 Minuten gekocht) lieferte Sarmentogenin vom Smp. 270—275° (Zers.) und $[\alpha]_D^{19} = +18{,}9^0 \pm 3^0$ (in Aceton) sowie Sarmentose, die nach Impfen kristallisierte[2]). Alle diese Eigenschaften stehen in guter Übereinstimmung zu den Angaben von *Jacobs* und *Heidelberger*[4]).

Das aus Str. grandiflorus (*J. G.* 6629) sowie aus der vermeintlichen Kreuzung (*J. G.* Nr. 7200) isolierte Sarmentocymarin war nach Smp., Mischprobe, Drehung und Farbreaktion mit obigen Kristallen identisch.

Sarmentocymarin-acetat: Dieses kristallisierte bisher nicht.

Sarmentocymarin-benzoat: Aus Aceton-Äther farblose, dünne Blättchen, Smp. 263—266° (Zers.). Aus Methanol-Äther ebenso. $[\alpha]_D^{21} = -12{,}2^0 \pm 3^0$ (c = 1,6729 in Aceton).

16,740 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = -0{,}205^0 \pm 0{,}04^0$.

Die Substanz ist ziemlich gut löslich in Aceton, schwer in Methanol, sehr schwer in Äther. Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$: rötlich-grau (nach 1'); schwach braun-grau (nach 5'); grau mit Violettstich (nach 10'); dunkelgrau-violett (nach 30'); dunkelviolett (nach 60').

### Sarmentogenin aus Str. grandiflorus (*J. G.* Nr. 6629).

Aus Methanol-Aceton farblose, glänzende Prismen, Smp. 272—274° (Zers.). $[\alpha]_D^{19} = +18{,}9^0 \pm 3^0$ (c = 0,7687 in Aceton).

7,692 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +0{,}145^0 \pm 0{,}02^0$.

Zur Analyse wurde 4 Stunden im Hochvakuum über $P_2O_5$ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen (kein Gewichtsverlust).

4,232 mg Subst. gaben 10,950 mg $CO_2$ und 3,398 mg $H_2O$ (OAB)

$C_{23}H_{34}O_5$ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,61 H 8,98%

Auch diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Befunden von *Jacobs & Heidelberger*[3]). Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$: hellgelb (nach 2'); Rand grün (nach 10'); blau-grün (nach 30'); blau (nach 60'). Das aus Str. Petersianus (*J. G.* Nr. 7199) isolierte Material sowie das durch hydrolytische Spaltung von Sarmentocymarin erhaltene war nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Drehung und Farbreaktion mit $H_2SO_4$ mit obigen Kristallen identisch.

### Substanz Nr. 792.

Aus Wasser, am besten in der Wärme, farblose, sechseckige und rhombische Plättchen, Smp. 170—172° (zäh-flüssig), $[\alpha]_D^{18} = -25{,}1^0 \pm 1^0$ (c = 1,8333 in Methanol).

18,344 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}46^0 \pm 0{,}02^0$

---

[1]) Ausführungsform nach *J. v. Euw & T. Reichstein*, Helv. **31**, 883, (1948).

[2]) Zum Impfen wurden die kürzlich beschriebenen Kristalle benützt, Helv. **33**, 483 (1950).

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

Zur Analyse wurde 5 Stunden im Hochvakuum über $P_2O_5$ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Verlust 5,82%; 6,20%; ber. für 2 Kristallwasser 6,12%.

3,793 mg Subst. gaben 8,728 mg $CO_2$ und 2,741 mg $H_2O$ (OAB)
3,118 mg Subst. gaben 7,21 mg $CO_2$ und 2,23 mg $H_2O$ (S.W.)

$C_{29}H_{44}O_{10}$ (552,64) Ber. C 63,02 H 8,04%
Gef. „ 62,80; 63,10 „ 8,08; 8,00%

Der Stoff war frei von Methoxyl. Er war leicht löslich in Methanol, schwer in Aceton, und Äther. *Legal*-Reaktion: positiv (hellweinrot), *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos), Färbung mit 84-proz. $H_2SO_4$: orange (nach 1'); orange-lila (nach 20'); schmutzig-lila (nach 30'); grau-lila (nach 60'); violett-grau (nach 120'). Das Spektrum siehe Theoretischer Teil.

Der Stoff konnte aus Aceton auch in einer hochschmelzenden Modifikation erhalten werden.

45 mg der aus Wasser erhaltenen Kristalle wurden in Methanol gelöst, mit absolutem Benzol versetzt und eingedampft. Der im Hochvakuum gut getrocknete, amorphe Rückstand wurde in wenig Aceton gelöst. Aus der sirupösen Lösung kristallisierten langsam kleine Drusen, deren Abscheidung durch vorsichtige Zugabe von Äther möglichst vervollständigt wurde. Ausbeute 21 mg; Smp. 255—260° (Zers.). Umkristallisieren aus reinem Aceton gab kleine Körner, Smp. 262—264° (Zers.); $[\alpha]_D^{19} = -22{,}6° \pm 2°$ (c = 1,0833 in Methanol).

10,840 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l$ = 1 dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}245° \pm 0{,}02°$

Das von der Drehung regenerierte Material gab aus wenig Methanol-Wasser in der Wärme wieder rhombische Plättchen, die bei 167—170° schmolzen, aber wieder erstarrten, um bei 255° (Zers.) definitiv zu schmelzen.

Die aus Aceton-Äther nicht mehr kristallisierenden Anteile (24 mg) gaben aus Methanol-Wasser in der Wärme sehr langsam sechseckige oder rhombische Plättchen ⟨ ⟩ ◇ vom Smp. 169—170°; $[\alpha]_D^{19} = -31{,}0° \pm 5°$ (c = 0,4332 in Methanol).

4,335 mg zu 1,0006 cm³; $l$ = 1 dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}135° \pm 0{,}02°$

Der Drehungsunterschied der beiden Präparate überschreitet nur knapp die Fehlergrenze. Die Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$ war gleich, immerhin ist die Einheitlichkeit dieser Präparate nicht völlig gesichert, auch krist. Derivate konnten noch nicht bereitet werden.

## Substanz Nr. 793.

Dieser Stoff wurde bisher in 4 verschiedenen Kristallformen erhalten, die sich durch Umkristallisieren beliebig ineinander überführen liessen.

a) Spontan aus Wasser bei 20—30° oder bei dieser Temperatur durch Impfen mit der tiefschmelzenden Form. Feine Nadeln oder Stäbchen, ziemlich wasserlöslich. Smp. 184-186° (zähflüssig).

b) Aus Wasser bei ca. 80° und Impfen mit hochschmelzender Form. Prismen, Schmelzpunkt je nach Erhitzungsgeschwindigkeit unscharf zwischen 225—250°, also ca. 225—230° bis zu 235—250°.

c) Aus Methanol-Äther farblose, dünne, langgestreckte Plättchen ⟨ ⟩ mit Doppel-Schmelzpunkt oder Umwandlung, schmolz teilweise von 200—210° und nach Umwandlung bei 250—260° (Zers.).

d) Aus reinem Aceton in Nädelchen, die zu kleinen Drusen vereinigt waren. Smp. 257—259° (Zers.).

Form d) ist zur Reinigung am besten geeignet. Um sie zu erhalten, wurden die Rohkristalle in Methanol gelöst, die filtrierte Lösung eingedampft und der Rückstand in heissem Aceton aufgenommen, wobei sich der Stoff fast sofort wieder ausschied. $[\alpha]_D^{19} = -19{,}3° \pm 2°$ (c = 1,0379 in Methanol).

10,386 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l$ = 1 dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}20° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde das aus Aceton umkristallisierte Präparat 5 Stunden im Hochvakuum über $P_2O_5$ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen, Verlust 1,63; 1,40%.

4,047 mg Subst. gaben 9,121 mg $CO_2$ und 2,736 mg $H_2O$ (OAB)
3,874 mg Subst. gaben 8,70 mg $CO_2$ und 2,63 mg $H_2O$ (S.W.)
$C_{29}H_{42}O_{11}$ (566,63) Ber. C 61,47 H 7,47%
Gef. „ 61,50; 61,28 „ 7,57; 7,60%

Auch dieser Stoff war methoxylfrei. *Legal*-Reaktion: positiv (dunkel-braunrot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ (farblos); Farbreaktion mit 84-proz. $H_2SO_4$: gelb (im ersten Moment), orange (nach 1'), orange mit Graustich (nach 30'), grau mit Orangestich (nach 60'), grau (nach 90'), hellgrün (nach 120'). UV.-Absorptionsspektrum siehe Theoretischer Teil.

Acetat: Dieses wurde mit Pyridin-Acetanhydrid bei 30° in üblicher Weise bereitet und als farbloses Glas erhalten, das bisher nicht kristallisierte.

### Substanz Nr. 794.

a) Aus Str. Petersianus. Aus Aceton wie Nr. 793. Kleine Körner, Smp. 257—259° (Zers.). Aus Wasser in der Wärme unregelmässige, glänzende, zugespitzte Kristalle Smp. 225—250° (Zers.); $[\alpha]_D^{18,5} = -14,6° \pm 2°$ (c = 0,9555 in Methanol).

9,560 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l$ = 1 dm; $\alpha_D^{18,5} = -0,14° \pm 0,02°$

*Legal*-Reaktion: positiv; *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Färbung mit 84-proz. $H_2SO_4$: gelb (im ersten Moment), orange (nach 1'), schmutzig lila (nach 30'), lila (nach 60'). UV.-Absorptionsspektrum siehe theoretischer Teil.

b) Aus Str. grandiflorus. Zum Umkristallisieren wurden die Kristalle in Methanol gelöst und dieses durch wiederholten Zusatz von Aceton und Einengen verdrängt. Kleine glänzende Körner, Smp. 262—264° (Zers.). $[\alpha]_D^{22} = -11,7° \pm 2°$ (c = 1,1119 in Methanol).

11,126 mg Subst. zu 1,0006 cm³; $l$ = 1 dm; $\alpha_D^{22} = -0,13° \pm 0,02°$

Zur Analyse wurde 5 Stunden im Hochvakuum über $P_2O_5$ bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Verlust 0,61; 1,69%. Die Substanz war methoxylfrei.

3,773 mg Subst. gaben 8,595 mg $CO_2$ und 2,740 mg $H_2O$ (ETH)
3,132 mg Subst. gaben 7,33 mg $CO_2$ und 2,37 mg $H_2O$ (S.W.)
$C_{29}H_{44}O_{10}$ (552,64) Ber. C 63,02 H 8,04%
Gef. „ 62,17; 63,86 „ 8,13; 8,47%

*Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ. Färbung mit 84-proz. $H_2SO_4$: orange (nach 1'), orange mit lila Rand (nach 5'), orange-lila (nach 10'), lila (nach 20'), violett (nach 40'). Die Kristalle waren fast unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Aceton, leicht in Methanol, noch leichter in Wasser.

No. 794b. 31 mg der reinsten aus Aceton erhaltenen Kristalle wurden in wenig Methanol gelöst, mit Wasser versetzt und im Vakuum auf 0,2 cm³ eingeengt. Beim Stehen kristallisierten 4 mg flache Octaeder, Smp. 256—264° (Zers.). Dieses Präparat diente zur Bestimmung des UV.-Spektrums. Die Mutterlauge gab nach Eindampfen im Vakuum wieder die oben beschriebene Form.

Weder das Acetat noch das Benzoat der Substanz 794 kristallisierten bisher.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Organ. chem. Anstalt der Universität, Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH) sowie bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (*S. W.*).

## Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Glykoside aus Samen von Strophantus Petersianus *Klotzsch*, Strophanthus grandiflorus *(N. E. Br.) Gilg*

und einer vermeintlichen Kreuzung Str. Petersianus x Str. Courmontii (*J.G.* Nr. 7200) wird beschrieben. Nach Einwirkung der wasserlöslichen Anteile der in den Samen enthaltenen Fermente wurden die rohen Glykoside mit Äther, Chloroform und Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt.

Aus den äther- und chloroformlöslichen Anteilen konnten bei allen drei Varianten als einzige kristallisierbare Stoffe Sarmentocymarin und Sarmentogenin isoliert werden. Die Gesamtausbeute an diesen zwei Kristallarten entsprach einem Gehalt der Samen von 0,06—0,1% Sarmentocymarin.

Aus den leicht wasserlöslichen Glykosidanteilen (Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt) konnten bei Str. Petersianus 3 wahrscheinlich neue Stoffe von sehr ähnlichen Eigenschaften isoliert werden, die vorläufig als Subst. Nr. 792, 793 und 794 bezeichnet werden. Nur Nr. 793 wurde in beträchtlicher Menge (0,19%) erhalten. Bei Str. grandiflorus wurde aus dem analogen Extrakt nur Substanz Nr. 794 (0,05%) isoliert.

Die drei genannten Varianten gaben somit chemisch sehr ähnliche Resultate. Unterschiede zwischen Str. Petersianus und Str. grandiflorus zeigten sich nur bei den leicht wasserlöslichen Glykosidanteilen.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

---

## 205. Über eine Fehlerquelle bei der Mikroschwefelbestimmung nach *Zimmermann*

von **G. Bussmann.**

(1. VIII. 50.)

Die elegante Schwefelbestimmung nach *Zimmermann*[1])[2]) erfreut sich verbreiteter Beliebtheit; doch hört man auch von Analytikern, die bei diesem Verfahren auf Schwierigkeiten stossen. In unserem Laboratorium traten nach guten Anfangserfolgen bald Störungen auf, wobei die Werte zu tief wurden, und zwar unregelmässig, von 0,5 bis 2%. Weder sorgfältigstes Einhalten von *Zimmermann*'s Arbeitsweise noch systematisches Ändern der Bedingungen brachte Abhilfe. Zunächst suchte ich den Fehler beim Aufschluss. In der Tat erfordert das Zusammenschmelzen von Substanz und Kalium Sorgfalt und Übung und kann, unsachgemäss ausgeführt, zu tiefe Werte verur-

[1]) *W. Zimmermann*, Mikroch. **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1946); **35**, 80 (1950).

[2]) *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Aufl., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*, Springer-Verlag, Wien 1947, S. 152—161.