163. Die Cardenolide der Blätter von *Roupellina boivinii* (BAILL.) PICHON. 1. Mitteilung[1])

Glykoside und Aglykone, 224. Mitteilung[2])

von **J. H. Russel, O. Schindler** und **T. Reichstein**

(1. VI. 61)

Aus den Samen von *Roupellina boivinii* (BAILL.) PICHON[3]) (= *Strophanthus boivinii* BAILL.) wurden früher 6 digitaloide Glykoside isoliert[4]). Sie leiten sich von *zwei* Geninen und *fünf* Zuckern ab[5])[6])[7]). Die Verwandtschaft ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1. *Die Verwandtschaft der sechs aus den Samen von* Roupellina boivinii *früher*[4]) *isolierten Glykoside*

Genin	Zuckerkomponente				
	D-Digitoxose	D-Boivinose	D-Sarmentose	D-Cymarose	D-Digitalose
Gitoxigenin					Strospesid[6])
Corotoxigenin	Boistrosid[5])	Strobosid[5])	Pauliosid[5])	Millosid[5])	Chrystiosid[7])

Bei vielen Pflanzen enthalten die Samen oft merklich andere Inhaltsstoffe als die vegetativen Teile (Blätter, Zweige usw.)[8]). Hier wird die Untersuchung der Blätter beschrieben.

Beschaffung des Ausgangsmaterials. – Von Herrn R. PERNET, damals im Institut Scientifique Tananarive (Madagascar)[9]), erhielten wir im Winter 1956 2 kg getrocknete Blätter von *Roupellina boivinii*, die im Sommer 1956 in der Umgebung von Tananarive gesammelt und getrocknet worden waren. Die Hauptmenge wurde uns in gemahlener Form zugesandt und erreichte uns in sehr gutem Zustand.

---

[1]) Auszug aus Diss. J. H. RUSSEL, Basel 1959.

[2]) 223. Mitt.: R. GÖSCHKE, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *44*, 1031 (1961).

[3]) M. PICHON, Classification des Apocynacées: XXV Echitoidées, Mém. Muséum National d'Histoire Naturelle, n. sér. B, Botanique *1*, 50, 62 (1950). – Herr J. MONACHINO (New York, Brief vom 4. V. 1961) würde es vorziehen, die Gattung *Strophanthus* in weitem Sinne aufrechtzuerhalten, also *Christya speciosa* und *Roupellina boivinii* darin zu belassen. Die Abtrennung könnte auf niedrigerer Stufe erfolgen.

[4]) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 673 (1952).

[5]) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 730 (1952).

[6]) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 442 (1952); W. RITTEL, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 434 (1952).

[7]) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *36*, 370 (1953).

[8]) a) Verschiedene *Digitalis*-Arten, vgl. A. STOLL & J. RENZ, Verh. naturwiss. Ges. Basel *67*, 392 (1956). b) *Calotropis procera:* Milchsaft, G. HESSE, L. J. HEUSER, E. HÜTZ & F. REICHENEDER, Liebigs Ann. Chem. *566*, 130 (1950); Samen, S. RAJAGOPALAN, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *38*, 1809 (1955). c) *Castilla elastica:* Milchsaft und Samen, P. BRAUCHLI, Diss. Basel 1961.

[9]) Wir danken Herrn R. PERNET auch hier bestens für seine Hilfe bei der Sammlung und Identifizierung des Materials (Briefe vom 20. 4. und 8. 8. 1956).

Vorversuche und Extraktion. – Um zu entscheiden, ob die Blätter Fermente enthalten, welche die vorhandenen Glykoside weiter verändern, wurde eine Probe (100 g) Blattpulver direkt mit heissem Alkohol ausgekocht. Eine weitere Probe (100 g) wurde mit Wasser 24 Std. geweicht. Anschliessend wurden beide nach früher beschriebener Methode[10]) extrahiert und die Rohprodukte nach Reinigung mit $Pb(OH)_2$ durch fraktioniertes Ausschütteln mit Äther, Chloroform sowie Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemischen jeweils in drei Extrakte aufgetrennt. Die Ausbeuten und die Resultate der papierchromatographischen Kontrolle sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. *Ausbeuten an Extrakten (Trockenrückstand) aus getrockneten Blättern von* Roupellina boivinii *mit und ohne Fermentierung*[11])

Menge Blattpulver und Extraktionsmethode	Ae-Extr. roh (Flecke im Pch)	Chf-Extr. (Flecke im Pch)	Chf-Alk-(2:1)-Extr. (Flecke im Pch)
100 g Vorversuch ohne Fermentierung	2,25 g = % (A bis L)	0,80 g = % (A bis P)	0,62 g = % (K bis R)
100 g Vorversuch mit Fermentierung	1,23 g = % (A bis M)	1,20 g = % (A bis O)	0,70 g = % (K bis R)
1,7 kg Hauptversuch ohne Fermentierung	56,5 = 3,30% (A bis M)	53,0 g = 3,10% (A bis P)	13,5 g = 0,79% (K bis R)

Es ist ersichtlich, dass die «Fermentierung» keine merkliche Veränderung hervorgerufen hat[12]). Dies liess sich durch papierchromatographische Versuche bestätigen, vgl. Fig. 1–9. Bei Verwendung der darin angegebenen Systeme liessen sich mit KEDDE-Reagens[13]) in den Äther-Extrakten ca. 14 und in den Chloroform-Extrakten ca. 17 Flecke erhalten. Durch präparative Trennung (siehe unten) sowie durch Abbaureaktionen konnte weiter gezeigt werden, dass einzelne Flecke aus mehreren Komponenten bestanden (z.B. E + E', F + F', $\varphi + \varphi'$ sowie K‴+L), die sich in den Systemen von Fig. 1–9 nicht eindeutig differenzieren lassen. Insgesamt konnten so in den Äther- und Chloroform-Extrakten beider Vorversuche 22 Cardenolide nachgewiesen werden, die wir, nach zunehmender Polarität geordnet, mit den folgenden Buchstaben bezeichnen: A, B, γ, (C)[14]), E, E', F, (φ), F', (φ'), G, I, I', K, K', K″, K‴, L, M, (N), (O) und (P). In den Chf-Alk-(2:1)-Extrakten waren 7 Stoffe nachweisbar: L, M, N, O, P, (Q) und R. Von diesen sind die 5 ersten bereits oben erwähnt. Das Bild war bei den zwei Vorversuchen praktisch gleich, daher wurde die Hauptmenge der Blätter (1,7 kg) ohne Fermentierung extrahiert. Für die weiter unten beschriebene präparative Trennung wurde auch ein Teil des Materials aus den Vorversuchen verwendet.

Präparative Trennung. – Die Chf-Alk-(2:1)-Extrakte wurden bisher nicht präparativ getrennt. Bei den Äther-Extrakten wurde das Material aus beiden Vorversuchen zunächst separat an SiO_2 chromatographiert, worauf sich die Substanzen B, γ

[10]) J. v. EUW, H. HESS, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 1821 (1951).

[11]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum Exper. Teil. St = stationärer Fleck.

[12]) Entweder waren keine abbaufähigen Polyglykoside oder keine aktiven Fermente vorhanden, oder der Abbau ist bereits beim Trocknen und Lagern der Blätter erfolgt.

[13]) D. L. KEDDE, Diss. Leyden 1946; I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, Biochem. J. *52*, 643 (1952). Das Reagens gibt mit allen Stoffen, die einen Butenolidring enthalten, eine starke Violettfärbung. Empfindlichkeit in Papierchromatogrammen 0,005 mg.

[14]) In Klammern schwache Flecke.

und E in papierchromatographisch reinen Kristallen isolieren liessen. Ausserdem wurden Kristallgemische erhalten, die an A stark angereichert waren. Daraus konnte nach Chromatographie an Al_2O_3 reine Substanz A isoliert werden. Damit waren alle rasch laufenden Komponenten isoliert. Die schwerer eluierbaren Anteile (Teil c) dienten zur Verteilungschromatographie (siehe unten). Auf die Trennung des Ätherextraktes des Hauptversuchs wurde daher verzichtet.

Tabelle 3. *Trennung des Chf-Extrakts aus 1,7 kg getrockneten Blättern in die Teile a, b und c durch Chromatographie an SiO_2*

Teil	Ausbeute in g	Flecke im Papierchromatogramm[11][14] (System von Fig.)	Weitere Verarbeitung
a	10,919	A, B, γ, E, E', F, F', G, I, St (System von Fig. 7)	vereinigt mit Ae-Extr. von Ballaststoffen befreit, nicht getrennt
b	8,582	E, E', F, F', G, I, I' (System von Fig. 8)	nicht getrennt
c	15,328	(E), (E'), (F), (φ), (F'), (φ'), G, I, I', K, K', K'', K''', L, M, St (System von Fig. 9)	Verteilungschromatographie

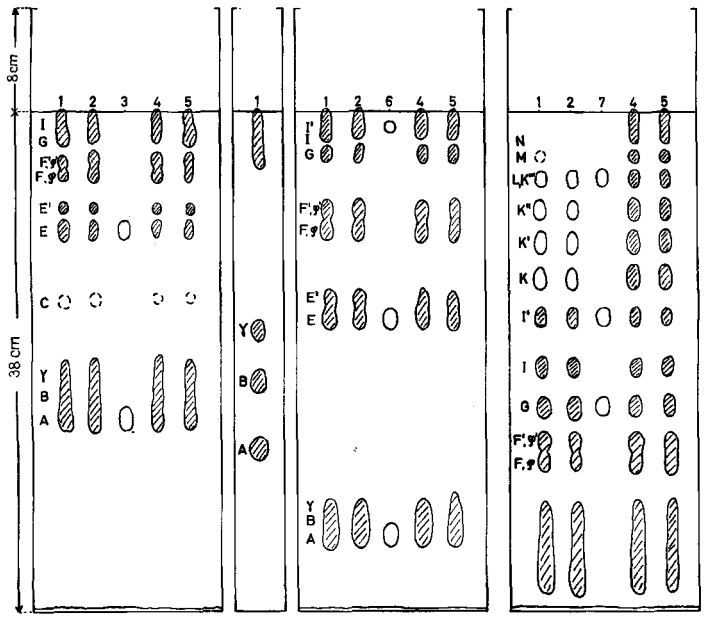

Fig. 1 Be-Chf-(9:1)/ Fmd 3 Std.

Fig. 2 Thf-Be-Cy -(1:3:6)/ Fmd[15]) 10 Std.

Fig. 3 Be-Chf-(7:5)/ Fmd 3 Std.

Fig. 4 Chf/Fmd $2^1/_2$ Std.

[15]) A. KURITZKES, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 1502 (1959). In diesem System lassen sich 17βH- und 17αH-Isomere der Uzarigenin- und der Digitoxigenin-Reihe gut voneinander unterscheiden.

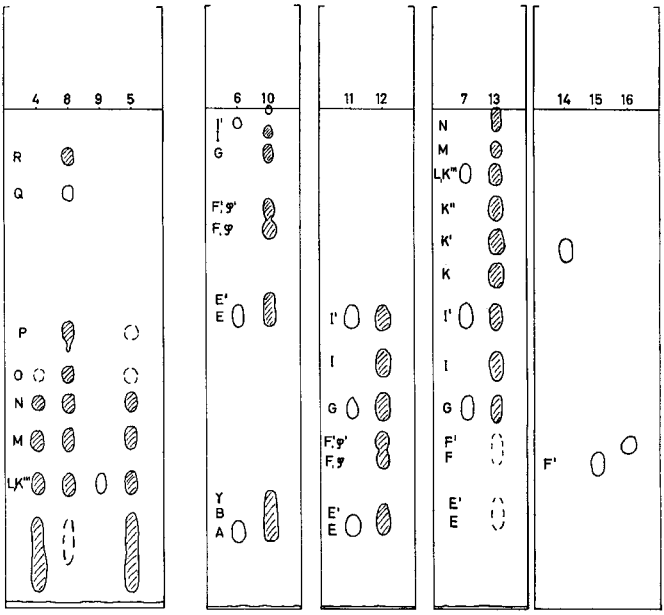

Fig. 5 Mek/W 4 Std.

Fig. 6 Be-Chf-(7:5)/Fmd 3 Std.

Fig. 7 Chf/Fmd $2^1/_2$ Std.

Fig. 8 Chf/Fmd $2^1/_2$ Std.

Fig. 9 Be-Chf-(7:5)/Fmd 7 Std.

Fig. 1–9 sind *Beispiele von Papierchromatogrammen*[11]).

Entwicklung mit KEDDE-Reagens[13]). Ausführung nach früheren Angaben[16]). Papier: WHATMAN Nr. 1.

1. ca. 0,2 mg gereinigter Ae-Extr. aus Vorversuch mit Fermentierung.
2. ca. 0,2 mg gereinigter Ae-Extr. aus Vorversuch ohne Fermentierung.
3. 0,03 mg Madagascosid (A)[17]) und 0,03 mg Pauliosid (E)[5]).
4. ca. 0,2 mg Chf-Extr. aus Vorversuch mit Fermentierung.
5. ca. 0,2 mg Chf-Extr. aus Vorversuch ohne Fermentierung.
6. 0,03 mg Madagascosid (A)[17]), 0,03 mg Pauliosid (E)[5]) und 0,03 mg Boistrosid (I')[5]).
7. 0,03 mg Zettosid (G)[17]), 0,03 mg Boistrosid (I')[5]) und 0,03 mg Strospesid (L)[6]).
8. ca. 0,2 mg Chf-Alk-(2:1)-Extr. aus Hauptversuch.
9. 0,03 mg Strospesid (L)[6]).
10. ca. 0,2 mg des Teils a, Tab. 3.
11. 0,03 mg Pauliosid (E)[5]), 0,03 mg Zettosid (G)[17]) und 0,03 mg Boistrosid (I')[5]).
12. ca. 0,2 mg des Teils b, Tab. 3.
13. ca. 0,2 mg des Teils c, Tab. 3.
14. ca. 0,03 mg Neritalosid[18]).
15. ca. 0,03 mg Glykosid F'[17]).
16. ca. 0,03 mg Mono-O-acetyl-strospesid[19]).

[16]) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 108 (1951); E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *37*, 680 (1954); F. KAISER, Chem. Ber. *88*, 556 (1955). E. HEFTMANN & J. A. LEVANT, J. biol. Chemistry *194*, 703 (1952), zeigten, dass 17βH-Cardenolide im Chf/Fmd-System langsamer laufen als die normalen Isomeren. An Al_2O_3 laufen sie rascher[31]).

[17]) Exper. Teil dieser Arbeit.

[18]) HERBERT JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 977 (1959).

[19]) A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *33*, 76 (1950); W. RITTEL, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 434 (1952).

Beim Chloroformextrakt wurde zunächst das Material der zwei Vorversuche zusammen an SiO_2 chromatographiert, worauf sich A und γ isolieren liessen. Die schwerer eluierbaren Fraktionen (Teil c: 1,04 g) dienten zusammen mit Teil c des Hauptversuchs zur Verteilungschromatographie.

Der Chf-Extrakt des Hauptversuchs wurde zunächst durch Chromatographie an SiO_2 in 3 Teile (a, b und c, vgl. Tab. 3) zerlegt. Von diesen wurde bisher nur Teil c getrennt.

Trennung von Teil c. Dieses Gemisch wurde zusammen mit 1,04 g analogem Material aus den Vorversuchen zunächst durch Verteilungschromatographie[20]) in einem BUSH-System[21]) (Be-Alk-W-(4:2:1)[22]) in 86 Fraktionen aufgetrennt (Fig. 10). Wie die papierchromatographische Prüfung ergab (vgl. Tab. 14, Exper. Teil), ist dabei eine Trennung in Einzelstoffe nicht erreicht worden. Von den erhaltenen Fraktionen wurden daher diejenigen mit ähnlicher Zusammensetzung ausgewählt (vgl. Fig. 10 und Tab. 12) und in 5 Gruppen zusammengefasst (vgl. Tab. 4).

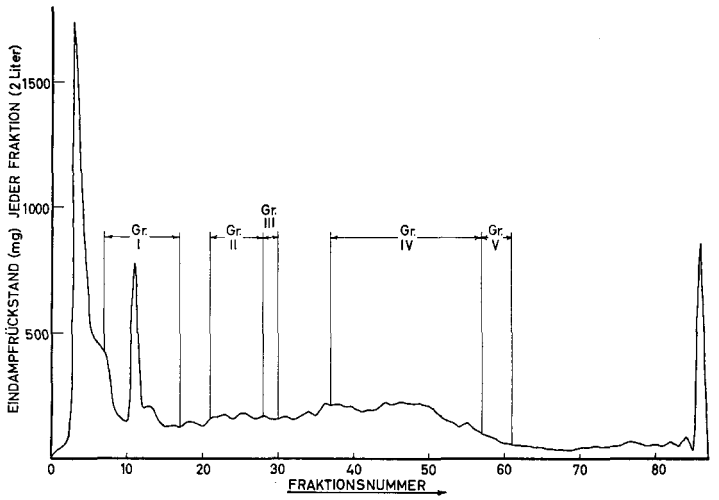

Fig. 10. *Verteilungschromatographie von 15,33 g Teil c aus Tab. 3 und 1,04 g Gemisch aus den Vorversuchen (entspr. total 1,9 kg getrockneten Blättern)*

Bis zu Fr. 83 diente immer die leichte Phase des Gemisches Be-Alk-W-(4:2:1) als Fliessmittel. Der verbleibende Rest (hoch polare Stoffe) wurde (als Fr. 84–86) mit Chf-Alk-(2:1) heruntergespült. Das ausserhalb der 5 Gruppen liegende Material wurde nur im Papierchromatogramm geprüft.

Das Material der Fr. 1–7 war reich an Chlorophyll usw. und enthielt nach Papierchromatogramm keine Butenolide.

Gruppe I wurde zuerst an SiO_2 chromatographiert, wobei sich eine reichliche Menge chlorophyllhaltigen, KEDDE-negativen Materials abtrennen liess. Aus den

[20]) H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *36*, 357 (1953).

[21]) I. E. BUSH, Biochem. J. *50*, 370 (1952).

[22]) Die schwere Phase des Gemisches diente zum Imprägnieren des Kieselgurs, die leichte Phase als Fliessmittel.

Tabelle 4. *Auswahl der Fraktionen des Verteilungschromatogramms, die für eine weitere Trennung verwendet wurden, und ihre Zusammenfassung in 5 Gruppen*

Gruppe (Fr. Nr.)	Menge in mg	Flecke im Papierchromatogramm[11][14]	Weiterverarbeitung durch präp. Papierchromatographie[23]	
			verwendet in mg	rein isolierte Stoffe
I (8–17)	2278, nach Reinigung an SiO_2 150	E, E′, F, F′, φ, φ′, G	150	E′, F, F′
II (21–28)	1332	(F), (F′), (φ), (φ′), G, I, I′, K, K′	720	G, I, I′, K, K′
III (29–30)	313	G, I, I′, K, K′, K″, K‴, M	313	I, I′, K
IV (37–57)	3883	I′, K, K′, K″, K‴, L, M	555	K′, K″, K‴
V (58–61)	271	K, K′, L, M, N, St	271	L, M, N (amorph)

KEDDE-positiven Anteilen (150 mg) liessen sich nach präparativer Papierchromatographie die Stoffe E′, F und F′ in reinen Kristallen isolieren. Die Mutterlaugen von F und F′ stellten Konzentrate von φ und φ′ dar, die im Papierchromatogramm gleiche Laufstrecken zeigten wie F und F′ (siehe unten).

Gruppe II: Von dieser Gruppe wurden 720 mg direkt durch präparative Papierchromatographie getrennt. Die Eluate der einzelnen Zonen waren nicht ganz einheitlich; trotzdem gelang es, durch Chromatographie an SiO_2 daraus die Stoffe G, I, I′, K und K′ in reinen Kristallen zu erhalten. Ferner wurde ein amorphes Gemisch von F, F′, φ, φ′ und (G) erhalten.

Gruppe III lieferte nach präparativer Papierchromatographie und anschliessender weiterer Reinigung die Stoffe I, I′ und K in reinen Kristallen.

Gruppe IV wurde zuerst grob an Al_2O_3 chromatographiert. Ausgewählte Fraktionen wurden dann durch präparative Papierchromatographie zerlegt. Es liessen sich die Stoffe K′, K″ und K‴ in reinen Kristallen isolieren.

Gruppe V lieferte nach präparativer Papierchromatographie und weiterer Reinigung die Stoffe L und M in reinen Kristallen.

Nicht in Kristallen isolierte Stoffe. Durch die genannten Trennungen waren von den 24 nachgewiesenen Stoffen 16 gefasst. Es fehlten somit noch 8 Stoffe: C, φ, φ′, N, O, P, Q und R. Von diesen ist Substanz C nach Papierchromatogramm vermutlich identisch mit *Millosid*[5]). Sie war in den Blättern nur in Spuren anwesend, eine Isolierung erfolgte nicht. Die Substanzen φ und φ′ zeigten im Papierchromatogramm genau gleiche Laufstrecken wie F und F′. φ wurde nur als Gemisch mit F (als Mutterlauge von F) erhalten und φ′ entsprechend als Gemisch mit F′. Die Anwesenheit von φ und

[23]) Ausführung nach E. v. ARX & R. NEHER, Helv. *39*, 1664 (1956).

Tabelle 5. *Erhaltene Ausbeuten an reinen Stoffen sowie Schätzung der in den Blättern von* Roupellina boivinii *wirklich vorhandenen Mengen*[25])

Substanz[26])	In krist. Form erhaltene Menge in mg	Isoliert aus	Schätzung der in den Blättern wirklich vorhandenen Menge
A = Madagascosid (neu)	55,0 10,5	Ae-Extr., Tab. 9 Chf-Extr., Tab. 10	0,6 %
B = 17βH-Madagascosid (neu)	18,9	Ae-Extr., Tab. 9	0,2 %
γ = Tanagenin (neu)	8,4 2,1	Ae-Extr., Tab. 9 Chf-Extr., Tab. 10	0,02 %
E = Pauliosid	30,0	Ae-Extr., Tab. 8	0,35%
E′ = 17βH-Pauliosid (neu)	4,1	Chf-Extr., Tab. 13 Gruppe I	0,07%
φ = Glykosid φ (neu)	amorph als Gemisch mit F	Chf-Extr. Gruppen I und II	0,01%
φ' = Glykosid φ' (neu)	amorph als Gemisch mit F′	Chf-Extr. Gruppe I	0,01%
F = Roupellosid (neu)	12,7	Chf-Extr., Tab. 13 Gruppe I	0,1 %
F′ = Glykosid F′ (neu, evt. 17βH-F)	8,0	Chf-Extr., Tab. 13 Gruppe I	0,09%
G = Zettosid (neu)	11,0	Chf-Extr. Gruppe II, Zone b	0,11%
I = 17βH-Zettosid (neu)	15,0 1,0	Chf-Extr. Gruppe II, Zone b Chf-Extr. Gruppe III, Zone a	0,05%
I′ = Boistrosid	34,6 11,0	Chf-Extr. Gruppe I, Zone d Chf-Extr. Gruppe III, Zone b	0,4 %
K = 17βH-Boistrosid	15,0	Chf-Extr. Gruppe II, Zone e Chf-Extr. Gruppe III, Zone c	0,12%
K′ = Glykosid K′	2,5 10,4 3,0	Chf-Extr. Gruppe II, Zone f Chf-Extr. Gruppe IVa Chf-Extr. Gruppe IVc	0,06%
K″ = Sadlerosid (neu)	9,1	Chf-Extr. Gruppe IVa	0,09%
K‴ = 17βH-Sadlerosid (neu)	11,5	Chf-Extr. Gruppe IVa	0,05%
L = Strospesid	35,0	Chf-Extr. Gruppe V, Zone c	0,21%
M = Glykosid M (neu)	2,0	Chf-Extr. Gruppe V, Zone d	0,03%

Tabelle 6. *Die wichtigsten Eigenschaften der 16 in krist. Form isolierten Stoffe sowie derjenigen von φ und φ′, mit Angabe der Konstitution*[24])

Substanz[26])	Smp. $[\alpha]_D$ in Methanol		Maximum im UV. in mμ (log ε)[28])		Konstitution[24])[26]) Genin Zucker
	hier gefunden	nach Lit.	für Butenolid Region	für CO-Region	
Madagascosid = A	195–198° 219–222° [−23,3]	—	217 (4,22)	ca. 275 Sch[28]) (ca. 2,12)	Uzarigenin D-Sarmentose
17βH-Madagascosid = B	184–190° 210–212° [−6,6]	—	218,5 (4,20)	ca. 275 Sch (ca. 2,05)	17βH-Uzarigenin D-Sarmentose
Tanagenin = γ	259–268°	—	216 (4,23)[29])	ca. 274 Sch (2,15)	—
Pauliosid = E	209–212° [−7,1]	203–205°[4]) [−10,1]	217 (4,21)	ca. 275 Sch (ca. 1,90) ca. 305 Sch (1,60)	Corotoxigenin D-Sarmentose[5])
17βH-Pauliosid = E′	190–192°	—	nicht best.		17βH-Corotoxigenin D-Sarmentose
Roupellosid = F	233–239° [+4,8]	—	217,5 (4,18)[30])	ca. 270 Sch (ca. 2,00)	Roupellogenin D-Digitalose
Glykosid φ = φ	amorph Gemisch	—	nicht best.		Coroglaucigenin D-Sarmentose
Glykosid F′ (evt. 17βH-F)	224–232° [+18,9]	—	217,5 (4,16)[30])	ca. 272 Sch (ca. 2,04)	Genin F′ D-Digitalose
Glykosid φ′ = φ′	amorph Gemisch	—	nicht best.		17βH-Coroglaucigenin D-Sarmentose
Zettosid = G	253–256° [−27,9]	—	216 (4,21)	ca. 275 Sch (ca. 2,0)	Uzarigenin D-Boivinose
17βH-Zettosid = I	135–138° [−12,2]	—	218 (4,18)	ca. 275 Sch (ca. 2,0)	17βH-Uzarigenin D-Boivinose
Boistrosid = I′	206–217° [+5,4]	213–219°[4]) [+5,1]	216 (4,20)	302 Sch (1,60)	Corotoxigenin D-Digitoxose[5])
17βH-Boistrosid = K	182–196° [+1,9]	—	218 (4,16)	ca. 275 Sch (ca. 1,65) ca. 304 Sch (ca. 1,59)	17βH-Corotoxigenin D-Digitoxose
Glykosid K′ = K′	234–238°	—	nicht best.		Genin K′ D-Sarmentose
Sadlerosid = K″	170–171° [−9,1]	—	216 (4,18)	ca. 275 Sch (ca. 1,68) 304 (1,64)	3-epi-Corotoxigenin D-Boivinose
17βH-Sadlerosid = K‴	244–248° [+10,3]	—	nicht best.		3-epi-17βH-Corotoxigenin D-Boivinose
Strospesid = L	253–256° [+18,0]	257–259°[4]) [+15,9]	218 (4,19)		Gitoxigenin D-Digitalose[6])
Glykosid M = M	164–166°	—	nicht best.		unbekannt

φ' wurde erst durch die Hydrolyseversuche erbracht[24]). Substanz N wurde nur in amorpher, aber papierchromatographisch reiner Form gewonnen. Zur Abtrennung der Substanzen O, P, Q und R wurden keine Versuche unternommen.

Identifizierung der isolierten Stoffe. – In Tabelle 6 sind die wichtigsten Eigenschaften der hier in krist. Form isolierten Stoffe zusammengestellt. Tabelle 7 gibt verschiedene Farbreaktionen, weitere sind in der folgenden Mitteilung[24]) angeführt. Die UV.-Spektren (ausser für K‴) sind in den Fig. 11–13 zusammengefasst. Von den IR.-Spektren sind hier nur diejenigen von γ, F und F' (Fig. 14–16) wiedergegeben. Von den isolierten Stoffen konnten nur drei mit bekannten Glykosiden identifiziert werden, es waren dies Pauliosid (E), Boistrosid (I') und Strospesid (L). Über die Konstitutionsermittlung der übrigen Stoffe (soweit durchgeführt) wird in der folgenden Mitteilung berichtet; die Resultate sind alle bereits in Tabelle 6 berücksichtigt.

Die Identifizierung von E, I' und L erfolgte nach Smp., Mischprobe, Drehung, Farbreaktion und Papierchromatogramm. Die Konstitutionsermittlung[24]) der folgenden neuen Stoffe: Madagascosid (A), 17βH-Madagascosid (B), 17β-H-Pauliosid (E'), Zettosid (G), 17βH-Zettosid (I) und 17βH-Boistrosid (K) erfolgte durch Spaltung und Identifizierung der Spaltprodukte (teilweise mit neu partialsynthetisch bereitetem Material)[31]). Auf gleichem Wege konnte auch die Konstitution von K″ und K‴ mit grosser Wahrscheinlichkeit ermittelt werden[24]). Tanagenin (γ) stellt ein neues Genin unbekannter Konstitution dar. Bei den Glykosiden Roupellosid (F) und Glykosid F' ist nur die Zuckerkomponente bekannt[24]). Die Stoffe φ und φ' waren nicht in reiner Form isoliert worden; trotzdem konnte ihr Bau aufgeklärt werden[24]). Von Glykosid K' ist nur der Zucker bekannt[24]). Glykosid M wurde wegen unzureichender Menge nicht untersucht. Substanz C war, wie erwähnt, nach Papierchromatogramm identisch mit Millosid[5]); sie war jedoch nur in Spuren anwesend und konnte nicht auf allen Papierchromatogrammen beobachtet werden.

Von den neuen Stoffen ist bisher nur Madagascosid biologisch geprüft worden. Herr Dr. CHEN fand als geometrisches Mittel der letalen Dosis an der Katze (6 Tiere) bei intravenöser Infusion 1,184 $\pm$ 0,2018 mg/kg[32]).

---

[24]) J. H. RUSSEL *et al.*, folgende Mitteilung.

[25]) Zur Konstitution vgl. Tab. 6 sowie folgende Mitteilung.

[26]) Die früher als 17α-Cardenolide bezeichneten Stoffe werden entsprechend einem neuen Vorschlag[27]) hier als 17βH-Derivate benannt.

[27]) I.U.P.A.C. Information Bulletin Nr. 11, Tentative Recommendations, p. 50 (Oct. 1960). Bisherige Regeln vgl. J. Amer. chem. Soc. *82*, 5575–5584 (1960).

[28]) Vgl. Fig. 11–13. Sch bedeutet Schulter. Die bei ca. 270–275 mμ beobachteten Schultern dürften von kleinen Mengen stark absorbierender Verunreinigungen (vermutl. $\Delta^{16,20:21}$-Cardadienoliden (λ_{max} = ca. 270 mμ, log ε = 4,2–4,3)) verursacht sein. Nur die Schultern bei ca. 300 mμ weisen auf eine Aldehydgruppe.

[29]) Berechnet auf $C_{23}H_{32}O_4$ (372,5).

[30]) Berechnet auf $C_{30}H_{46}O_9$ (540,7).

[31]) J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *43*, 167, 1862 (1960).

[32]) Wir danken Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, auch hier für die Ausführung dieser Prüfung und für die Überlassung seiner Resultate. Wegen der Schwerlöslichkeit des Glykosids wurde eine Lösung in 61-proz. Alk nach der Methode von K. K. CHEN, E. B. ROBBINS & H. WORTH, J. Amer. pharmac. Assoc. *27*, 189 (1938), durch eine Mikrobürette verabreicht.

Tabelle 7. *Farbreaktionen der hier beschriebenen Stoffe mit 84-proz. H_2SO_4, sowie Fluoreszenz mit $SbCl_3$ und Trichloressigsäure-«Chloramin»* (*Natrium-p-toluol-sulfamidochlorid*)

Zeit in Min.	Madagascosid = A	17βH-Madagascosid = B	Tanagenin = γ	Pauliosid = E	17βH-Pauliosid = E′	Roupellosid = F	Glykosid F′ = F′	Zettosid = G
a) Mit 84-proz. H_2SO_4*) [33]								
0	dunkelbraun	dunkelbraun	hellorange	braun	braun	hellgelb	hellorange	grünlichbraun
1	dunkelbraun	dunkelbraun	hellorange	gelbbraun	gelbbraun	hellgelb	hellorange	grünlichbraun
2	dunkelbraun	dunkelbraun	hellorange	gelbbraun	gelbbraun	hellgelb	hellorange	grünlichbraun
3	dunkelbraun Rand rötlich	dunkelbraun Rand rötlich	hellorange	gelbbraun	gelbbraun	gelb	hellorange	grünlichbraun
4	dunkelbraun Rand rötlich	dunkelbraun Rand rötlich	hellorange	gelbbraun	gelbbraun	gelb	hellorange	braungrün
5	dunkelbraun Rand rötlich	dunkelbraun Rand rötlich	hellorange	orangebraun	gelbbraun	gelb	hellorange	braungrün
10	dunkelbraun Rand rötlich	dunkelbraun Rand rötlich	orange	orangebraun	ocker	gelb	hellorange	schmutziggrün
20	violett	violett	orange	ocker	ocker	blass zitronengelb	gelb mit grünlichem Rand	schmutziggrün
30	violett	violett	orange	ocker	ocker	hell blattgrün	hellgrün	blaugrün
60	tiefviolett	tiefviolett	rosa	ocker mit Blaustich	braun mit Blaustich	hellgrün	blassgrün	blauviolett
120	tiefviolett	tiefviolett	blassocker	graublau	graublau	hellgrün	farblos	grauviolett
b) Fluoreszenz im UV. auf Papier nach Spritzen mit $SbCl_3$ in $CHCl_3$ und Erhitzen [34]								
			grünlichblau			blau	blau	
c) Fluoreszenz im UV. auf Papier nach Spritzen mit Trichloressigsäure-«Chloramin» und Erhitzen [35]								
	gelborange	stahlblau	apfelgrün	gelb	hellblau	orangegelb	blau	gelborange

*) Anmerkungen siehe S. 1305.

(Tabelle 7, Fortsetzung)

Zeit in Min.	17βH-Zettosid = I	Boistrosid = I′	17βH-Boistrosid = K	Glykosid K′ = K′	Sadlerosid = K″	17βH-Sadlerosid = K‴	Strospesid = L	Glykosid M = M
a) Mit 84-proz. H_2SO_4[33])								
0	grünlichbraun	braun	braun	dunkelgrün	dunkelbraun	dunkelbraun	gelb	dunkelbraun
1	grünlichbraun	gelbbraun	gelbbraun	gelbgrün	grünbraun	grünbraun	orange	grünbraun
2	grünlichbraun	gelbbraun	gelb	gelb	gelbgrün	gelblichgrün	orange	gelbgrün
3	grünlichbraun	gelb	gelb	gelb	gelbgrün	gelblichgrün	orange	gelbgrün
4	braungrün	gelb	gelb	gelb	gelbgrün	gelblichgrün	orange Rand rötlich	gelbgrün
5	braungrün	hellbraun	ocker	gelb	gelbgrün	gelblichgrün	rötlichorange	gelbgrün
10	schmutziggrün	ocker Rand rötlich	ocker Rand rötlich	blassorange	gelbgrün	gelbgrün	rötlichorange	gelbbraun
20	schmutziggrün	ocker Rand rötlich	ocker Rand rötlich	hellocker	schmutzig gelbgrün	gelbgrün	rötlichorange m. bräunl. Rand	gelbbraun
30	blaugrün	rötlichocker	rötlichocker	hellocker	rötlichbraun	gelbgrün Rand rötlich	rotorange Rand rötlich	gelbbraun
60	blauviolett	violett	bräunlichviol.	zitronengelb	bräunlichviol.	rötlichbraun	ocker	hellbraun
120	intensiv violett	violett	violett	zitronengelb	violett	purpur	gelbgrün	hellbraun
b) Fluoreszenz im UV. auf Papier nach Spritzen mit $SbCl_3$ in $CHCl_3$ und Erhitzen[34])								
				blau			brillantblau	brillantblau
c) Fluoreszenz im UV. auf Papier nach Spritzen mit Trichloressigsäure-«Chloramin» und Erhitzen[35])								
	stahlblau	gelb	hellblau	blau	gelb mit Grünstich	grünblau mit brillantblauem Rand[38])	brillantblau	brillantblau

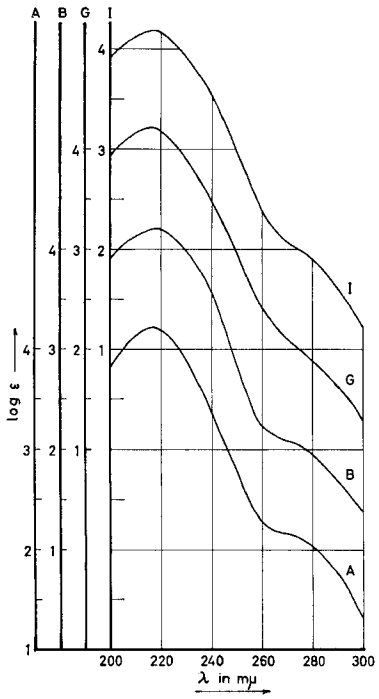

Fig. 11

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol[39])

A = Madagascosid. Maximum bei 217 mμ (log ε = 4,22), Schulter bei 275 mμ (log ε = 2,12). Ber. auf $C_{30}H_{46}O_7$ (518,67). (Nr. 2272)

B = 17βH-Madagascosid. Maximum bei 218,5 mμ (log ε = 4,20), Schulter bei 275 mμ (log ε = 2,05). Ber. auf $C_{30}H_{46}O_7$ (518,67). (Nr. 2961)

G = Zettosid. Maximum bei 216 mμ (log ε = 4,21), Schulter bei 275 mμ (log ε = 2,0). Ber. auf $C_{29}H_{44}O_7$ (504,64). (Nr. 2788)

I = 17βH-Zettosid. Maximum bei 218 mμ (log ε = 4,18), Schulter bei 275 mμ (log ε = 2,0). Ber. auf $C_{29}H_{44}O_7$ (504,67). (Nr. 2829)

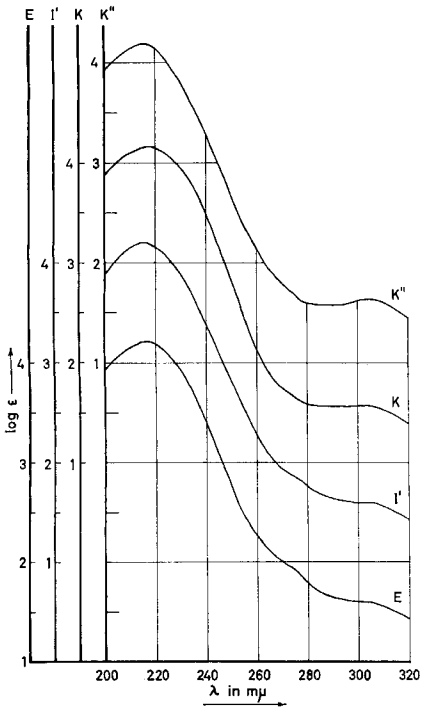

Fig. 12

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol[39])

E = Pauliosid. Maximum bei 217 mμ (log ε = 4,21), Schultern bei 275 mμ (log ε = 1,90) und 305 mμ (log ε = 1,60). Ber. auf $C_{30}H_{44}O_8$ (532,65).

I′ = Boistrosid. Maximum bei 216 mμ (log ε = 4,20), Schultern bei 275 mμ (log ε = 1,85) und 302 mμ (log ε = 1,60). Ber. auf $C_{29}H_{42}O_8$ (518,63). (Nr. 2576)

K = 17βH-Boistrosid. Maximum bei 218 mμ (log ε = 4,16), Schultern bei 275 mμ (log ε = 1,65) und 304 mμ (log ε = 1,59). Ber. auf $C_{29}H_{42}O_8$ (518,63). (Nr. 2583)

K″ = Sadlerosid Maxima bei 216 mμ (log ε = 4,18) und 304 mμ (log ε = 1,64), Schulter bei 275 mμ (log ε = 1,68). Ber. auf $C_{29}H_{42}O_8$ (518,63). (Nr. 2960)

Diskussion der Ergebnisse. – Die Trennung war recht schwierig, insbesondere weil fast jedes normale Glykosid von seinem 17βH-Isomeren begleitet war. Aus diesem Grunde ist es auch schwer zu sagen, ob alle vorhandenen Stoffe nachgewiesen werden

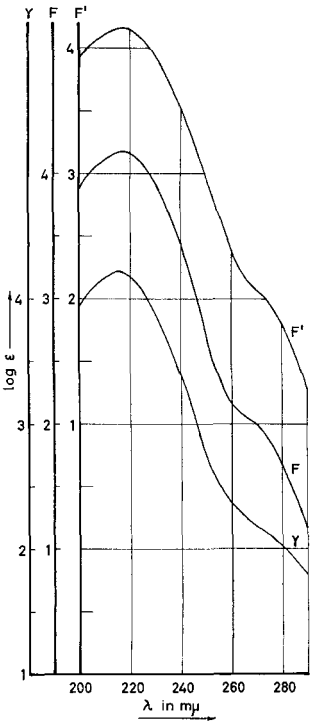

Fig. 13

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol[39])

γ = Tanagenin. Maximum bei 216 mμ (log ε = 4,21), Schulter bei 274 mμ (log ε = 2,13). Ber. auf $C_{23}H_{30}O_3$ (354,5). Werte für $C_{23}H_{32}O_4$ (372,5) vgl. Tab. 6. (Nr. 2975)

F = Roupellosid. Maximum bei 217,5 mμ (log ε = 4,18), Schulter bei 270 mμ (log ε = 2,00). Ber. auf $C_{30}H_{46}O_9$ (540,71). (Nr. 3042)

F' = Glykosid F'. Maximum bei 217,5 mμ (log ε = 4,16), Schulter bei 272 mμ (log ε = 2,04). Ber. auf $C_{30}H_{46}O_9$ (540,71). (Nr. 3039)

[33]) Ausführungsform: J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. *31*, 883 (1948). Farbe ist in erster Linie vom Genin abhängig, wobei normales und 17βH-Genin in der Regel fast dieselbe Farbe geben.

[34]) Vgl. Diss. D. KUTTER, Lausanne (Prof. L. FAUCONNET, Ausführungsform nach HERBERT JÄGER, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 977 (1959)). Die blaue Fluoreszenz geben alle Cardenolide mit HO- oder AcO-Gruppe oder Doppelbindung in 16-Stellung. Sie entspricht weitgehend der Reaktion von PESEZ, vgl. A. PETIT, M. PESEZ, P. BELLET & G. AMIARD, Bull. Soc. chim. France *1950*, 288; Chem. Abstr. *44*, 8601 (1950).

[35]) K. B. JENSEN, Acta pharmacol. toxicol. *9*, 99 (1953), vgl. RUSSEL *et al.*[31]). Eine Fluoreszenz geben dabei alle Butenolide, und zwar die meisten normalen (17αH-Formen) («A-Serie») gelblich und die isomeren 17βH-Formen (früher als Allo-Derivate bezeichnet) bläulich. 16-Hydroxy-, 16-Acetoxy- und 16-Dehydro-cardenolide («B-Serie») fluoreszieren leuchtendblau. Nach SILBERMAN & THORP[36]) sowie nach JENSEN & TENNÖE[37]) geben aber auch Digoxigenin und seine Derivate («C-Serie») eine weisslichblaue Fluoreszenz. Sehr ähnliche Reaktionen gibt Trichloressigsäure-H_2O_2[36]).

[36]) H. SILBERMAN & R. H. THORP, J. Pharmacy Pharmacol. *6*, 546 (1954); vgl. auch O. GISVOLD & S. E. WRIGHT, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. *46*, 535 (1957); Chem. Abstr. *51*, 18434f (1957).

[37]) K. B. JENSEN & K. TENNÖE, J. Pharmacy Pharmacol. *7*, 334 (1955).

[38]) Der blaue Rand rührt wahrscheinlich von einer kleinen Menge Strospesid her.

[39]) Aufgenommen von den Herren R. BÜHRER und A. SIEBER, unter der Leitung von Herrn K. STICH, mit einem BECKMAN Spectrophotometer Modell DK2.

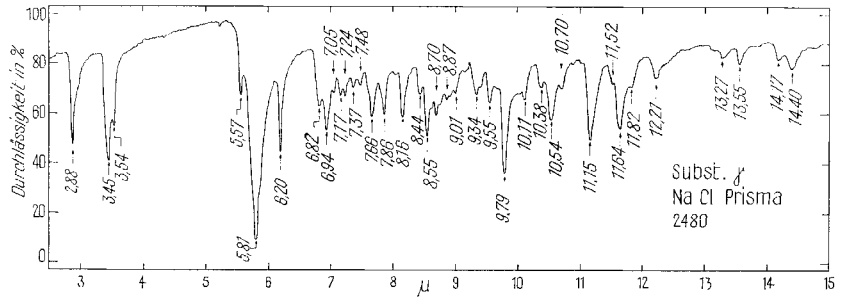

Fig. 14. *IR.-Absorptionsspektrum von Tanagenin (Subst. γ)*[40]
fest (1,0 mg) in KBr (ca. 200 mg) (nicht vibriert)[41])

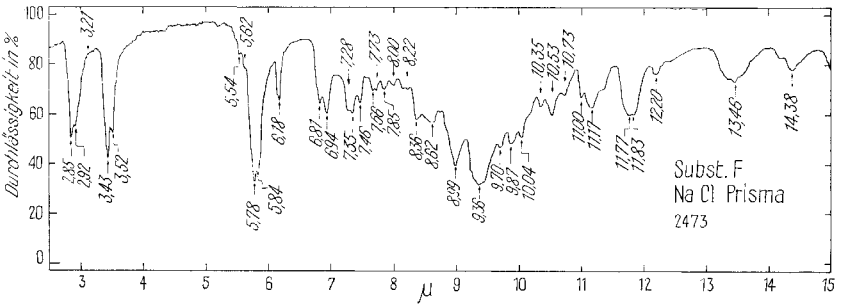

Fig. 15. *IR.-Absorptionsspektrum von Roupellosid (Subst. F)*[40]
fest (1,0 mg) in KBr (200 mg) (nicht vibriert)[41])

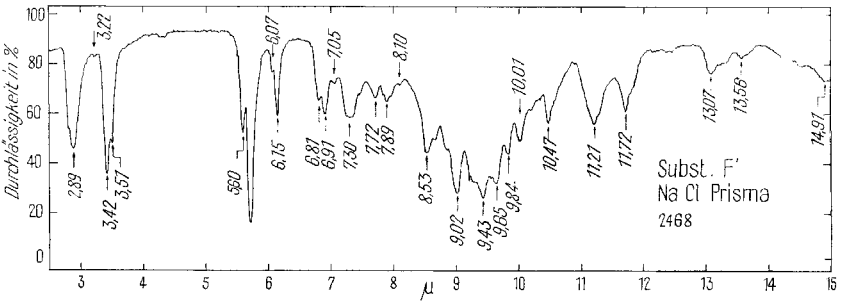

Fig. 16. *IR.-Absorptionsspektrum von Glykosid F'*[40]
fest (1,0 mg) in KBr (200 mg) gepresst (nicht vibriert)[41])

konnten. Auch die Schätzung der wirklich vorhandenen Menge war dadurch erschwert. Trotzdem glauben wir, dass die meisten Glykoside erfasst sind.

Die Tatsache, dass hier viel mehr Komponenten aufgefunden wurden als bei den früheren Untersuchungen der Samen, ist zum Teil den inzwischen erheblich verbesserten Nachweismethoden zuzuschreiben. Ein gewisser Unterschied zwischen Samen und

[40]) Aufgenommen von den Herren R. BÜHRER & A. SIEBER, unter der Leitung von Herrn K. STICH, mit einem PERKIN-ELMER Double Beam IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prisma.

[41]) Über den Einfluss des Vibrierens vgl. G. C. ROBERTS, Analyt. Chemistry *29*, 911 (1957).

Blättern dürfte aber trotzdem bestehen[42]). Ob ganz frische Blätter auch so viel 17βH-Derivate enthalten, bleibt unsicher; in den Samen wurden sie bisher nicht beobachtet.

3α-Hydroxy-Derivate: Sadlerosid (K″) und 17βH-Sadlerosid (K‴). 3α-Hydroxycardenolide sind relativ selten. 3-epi-Digitoxigenin ist in *Pachycarpus schinzianus*[43]) aufgefunden worden, und kürzlich wurde gezeigt[2]), dass dem in derselben Pflanze vorkommenden Carpogenin[43]) die Konstitution eines 3α,14β-Dihydroxy-19-oxo-5β-cardenolids zukommt. TSCHESCHE & BRATHGE[44]) isolierten aus einem technischen Produkt (Uzaron) kleine Mengen eines Genins, das sie Urezigenin nannten. Nach TSCHESCHE und Mitarb.[45]) soll ihm die Konstitution eines 3-epi-Uzarigenins zukommen. Authentisches 3-epi-Uzarigenin konnte in botanisch sicher identifizierten Pflanzen von *Xysmalobium undulatum*[46]) und *Pachycarpus schinzianus*[43]) nicht nachgewiesen werden.

Vergleicht man die Typen der Glykoside, die von den verschiedenen *Strophanthus*-Arten (*sensu lato*)[3]) produziert werden, so zeigt sich, dass *Roupellina boivinii* und *Christya speciosa* eine Gruppe für sich bilden. Beide produzieren u. a. Glykoside, die sich von Corotoxigenin und Gitoxigenin ableiten; solche wurden in andern *Strophanthus*-Arten bisher nicht gefunden. Leider sind die Samen von *Christya speciosa* noch zu einer Zeit analysiert worden, als die papierchromatographische Kontrolle noch nicht entwickelt war. Eine genauere Analyse würde erkennen lassen, ob die Übereinstimmung mit *Roupellina boivinii* noch weiter geht. – Aber auch die bisherigen Resultate zeigen, dass die von den Botanikern befürwortete Abtrennung dieser zwei Arten auch chemisch zum Ausdruck kommt. Soweit uns bekannt, ist aber von den Botanikern nie eine besondere Verwandtschaft zwischen *Christya speciosa* und *Roupellina boivinii* postuliert worden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit und Herrn Dr. EK. WEISS für seine Hilfe bei der Korrektur.

Experimenteller Teil

Allgemeine Methoden wie bei SCHINDLER & REICHSTEIN[4]). Silicagel zur Chromatographie, Korngrösse 0,15–0,3 mm. Es werden die folgenden Abkürzungen benützt: AcOH = Eisessig, $(Ac)_2O$ = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DMF = Dimethylformamid, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Mek = Methyl-äthyl-keton, ML = eingedampfte Mutterlauge, Pch = Papierchromatogramm(e) und Papierchromatographie, Pe = Petroläther, Pgl = Propylenglykol, Pn = Pentan, Py = Pyridin, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, Ts = p-$CH_3C_6H_4SO_2^-$, W = Wasser.

Extraktion der Blätter. – *Vorversuch a) ohne Fermentierung.* 100 g getrocknete und gemahlene Blätter wurden in 750 ml 95-proz. Alk 30 Min. auf 50° erwärmt. Dann wurde abgenutscht und noch 2mal mit je 400 ml 95-proz., 4mal mit je 400 ml 75-proz. und 3mal mit je 400 ml 60-proz.

---

[42]) Die Anwesenheit von Madagascosid und Zettosid ist vermutlich kein Monopol der Blätter. Auch die Samen enthalten, wie wir inzwischen durch Hydrolyse feststellen konnten, merkliche Mengen von Uzarigenin-Glykosiden. Solche Glykoside sind bisher daraus nicht isoliert worden.

[43]) W. SCHMID, H. P. UEHLINGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 72 (1959).

[44]) R. TSCHESCHE & K. H. BRATHGE, Chem. Ber. *85*, 1042 (1952); Chem. Abstr. *47*, 11 212c (1953).

[45]) R. TSCHESCHE, MARIA ELISABETH RÜHSEN & G. SNATZKE, Chem. Ber. *88*, 686 (1955); Chem. Abstr. *50*, 7832d (1956).

[46]) A. KURITZKES, Diss. Basel 1959, sowie spätere Publikation in Helv.

Alk in gleicher Weise bei 50° extrahiert. Die Blätter waren dann nicht mehr bitter und wurden verworfen. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf 200 ml eingeengt. Dann wurde mit dem frisch aus 200 g Bleidiacetat-trihydrat bereiteten, gründlich gewaschenen und in 300 ml Alk suspendierten $Pb(OH)_2$ versetzt und 20 Min. energisch geschüttelt. Es wurde durch ein mit gewaschenem Kieselgur gedecktes Filter genutscht und mit 75-proz. und 95-proz. Alkohol nachgewaschen. Dann wurde mit H_2SO_4 auf pH = 6 gebracht, 18 Std. auf 0° gestellt, ein leichter Niederschlag abfiltriert und unter Kontrolle des pH = 6 auf 200 ml eingeengt. Das Konzentrat wurde 5mal mit je 200 ml Ae, 4mal mit je 200 ml Chf und zuletzt 4mal mit je 200 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden der Reihe nach (im Gegenstrom) gewaschen mit je 10 ml W, 2N Na_2CO_3-Lösung (2mal), W (2mal), über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Ausbeuten vgl. Tab. 2.

Vorversuch b) mit Fermentierung. 100 g Blattpulver wurden mit 750 ml W gut durchfeuchtet, mit 2 ml To versetzt und unter CO_2 verschlossen 24 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde abgenutscht und der Rückstand 3mal mit je 400 ml 60-proz., 4mal mit je 400 ml 70-proz. und 3mal mit je 400 ml 95-proz. Alk bei 50° wie bei a) extrahiert. Die weitere Verarbeitung geschah genau wie bei a). Ausbeute vgl. Tab. 2.

Hauptversuch c). 1,7 kg Blattpulver wurden, wie bei a) beschrieben, aber unter CO_2, je 45 Min. mit je 5 l Alk bei 50° extrahiert, und zwar 3mal mit 95-proz., 2mal mit 85-proz., 2mal mit 75-proz. und 3mal mit 60-proz. Alk. Die vereinigten Lösungen (50 l) wurden im Vakuum bei 40° auf 2,5 l eingeengt und mit dem $Pb(OH)_2$ aus 8 kg Pb-diacetat-trihydrat in 2,5 l 95-proz. Alk 20 Min. energisch geschüttelt. Die weitere Verarbeitung geschah genau nach a), nur wurde relativ stärker (auf 700 ml) eingeengt. Zum Ausschütteln dienten 5mal je 700 ml Ae, 11mal je 700 ml Chf und 6mal je 700 ml Chf-Alk-(2:1). Ausbeute vgl. Tab. 2.

Trennung des Ae-Extr. aus Vorversuch a). Die 2,25 g wurden an 60 g SiO_2 chromatographiert. Das Ergebnis ist aus Tab. 8 ersichtlich.

Tabelle 8. *Chromatogr. von 2,25 g Ae-Extr. aus Vorversuch a) an 60 g SiO_2, entspr. 100 g Blattpulver*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel je 200 ml pro Fr.	Eindampfrückstand				
		roh		Kristalle		
		Menge in mg	KEDDE-R. oder Flecke im Pch[11][14]	Menge in mg	Smp.	Flecke im Pch[11][14]
1–7	Bc-Chf-(4:1) bis -(3:2)	492	negativ	—	—	—
8	Bc-Chf-(2:3)	153	negativ	—	—	—
9–11	,, ,, (2:3)	123	B, γ	—	—	—
12–13	,, ,, -(1:4)	20	B, γ, (E)	—	—	—
14	Chf	71	nicht gepr.	—	—	—
15–18	,,	708	A, (B), (E)	183	190–205°	A, (B), (E)
19–21	,,	65	nicht gepr.	—	—	—
22–25	Chf-Mc-(99:1)	193	E, (F), F′	35	185–187°	E
26	,, ,, -(98:2)	48	E, F, F′, G, I + St[11]	—	—	—
27	,, ,, -(96:4)	70	nicht gepr.	—	Teil c (amorph, 329 mg) zur Verteilungschromatogr., Tab. 12	
28	,, ,, -(94:6)	180	I + St[11]	—		
29–30	,, ,, -(94:6)	79	K′, K‴, L, M	—		
Total		2202				

Trennung des Ae-Extr. aus Vorversuch b). In gleicher Weise wurden die 1,23 g Ae-Extr. aus Vorversuch b) an 35 g SiO_2 chromatographiert, vgl. Tab. 9.

Die 40 mg Kristalle aus Fr. 16–20 gaben aus Me-Ae 18,9 mg reines B in farblosen Nadeln, Smp. 184–190°/210–212°; nach Pch einheitlich.

Tabelle 9. *Chromatogr. von 1,23 g Ae-Extr. aus Vorversuch b) an 35 g SiO_2, entsprechend 100 g Blattpulver*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel je 150 ml pro Fr.	Eindampfrückstand				
		roh			Kristalle	
		Menge in mg	KEDDE-R. oder Flecke im Pch[11)14)]	Menge in mg	Smp.	Flecke im Pch
1–11	Be-Chf-(4:1) bis -(3:2)	69	negativ	–	–	–
12–13	,, ,, -(2:3)	28	positiv	–	–	–
14	,, ,, -(2:3)	24	γ	10,5	255–265°	γ
15	,, ,, -(2:3)	51	γ, B	6,3	155–160°/260–265°	γ, B
16–20	,, ,, -(2:3)	324	B, (E), (A)	40	190–210°	B, (A), (E)
21	,, ,, -(2:3)	49	nicht gepr.	–		
22–23	,, ,, -(2:3)	72	A, (E)	12,5	178–181° (An-Ae)	A, (E)
24–31	,, ,, -(1:4)	194	A, (E)	84,5	205–210° (Me-Ae)	A, (E)
32–41	Chf	260	nicht gepr.	–	Teil b, enth. viel E, nicht getrennt	
42–47	Chf-Me-(99:1)	179	nicht gepr.	–		
48–52	,, ,,	76	nicht gepr.	–	Teil c (amorph, 130 mg) zur Verteilungschromatogr. Tab. 12	
53–55	,, ,,	30	nicht gepr.	–		
56–58	,, ,,	24		–		
Total		1280				

Die Kristalle aus Fr. 15–18 von Tab. 8 und aus Fr. 22–31 von Tab. 9 wurden vereinigt (280 mg) und an 8,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten 3 Fraktionen (183 mg, eluiert mit Be-Chf-(1:1)) gaben aus Me-Ae 55 mg reine Subst. A, Smp. 216–219°.

Tabelle 10. *Chromatogr. von 2,0 g Chf-Extr. aus beiden Vorversuchen an 62 g SiO_2, entspr. 200 g Blattpulver*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel je 200 ml pro Fr.	Eindampfrückstand				
		roh		Kristalle		
		Menge in mg	KEDDE-R. oder Flecke im Pch[11)14)]	Menge in mg	Smp.	Flecke im Pch
1–3	Be-Chf-(1:1)	27	negativ	–		
4–5	,, ,, -(1:4)	16	negativ	–		
6	,, ,, -(1:4)	17	positiv	–		
7	Chf	36	A, B, γ, E	2,1	258–268°	γ
8–9	,,	318	A, B, γ, E, E′, F, F′	42	120–170°	A, B
10	,,	60	A, B, γ, E, E′, F, F′	10,5	183–197°	A
11	,,	25	nicht gepr.	–		
12–13	Chf-Me-(99:1)	101	E, E′, F, F′, G	–	Teil b, nicht getrennt	
14–18	,, ,, -(98:2)	710	E, E′, F, F′, G + St	–		
19–23	,, ,, -(96:4)	510	I′, K, K′, K‴ oder L[47)], M		Teil c (amorph, 635 mg) zur Verteilungs-chromatogr., Tab. 12	
24–26	,, ,, -(94:6)	100	I′, K, K′, K‴ oder L[47)], M			
27	,, ,, -(92:8)	25				
Total		1945				

[47)] K‴ und L liessen sich bisher papierchromatographisch nicht differenzieren.

Trennung des Chf-Extr. aus beiden Vorversuchen. Die vereinigten Chf-Extr. aus Vorversuchen a) und b) (zusammen 2,0 g) wurden an 62 g SiO_2 chromatographiert, vgl. Tab. 10.

Vorreinigung des Ae-Extr. aus Hauptversuch (1,7 kg Blattpulver). Der rohe Ae-Extr. (56,5 g) wurde in 150 ml 70-proz. Me gelöst und 4mal mit je 150 ml Pe ausgeschüttelt. Die Pe-Lösungen wurden noch je 3mal im Gegenstrom mit 80-proz. Me gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (12 g grünes Öl, KEDDE-negativ) wurde verworfen. Die Me-W-Phasen wurden im Vakuum auf 150 ml eingeengt und 4mal mit Chf ausgeschüttelt. Die gewaschenen und getrockneten Auszüge hinterliessen 45,5 g gereinigten Ae-Extr.

Trennung der 53 g Chf-Extr. aus Hauptversuch. Das Material wurde in 2 Portionen an SiO_2 chromatographiert, vgl. Tab. 11.

Tabelle 11. *Chromatographie von 27,5 g Chf-Extr. (entspr. 870 g Blattpulver) an 500 g SiO_2*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel je 1500 ml pro Fr.	Eindampfrückstand roh: Menge in mg	Eindampfrückstand roh: KEDDE-R. oder Flecke im Pch[11][14]	Zusammenfassung und evtl. weitere Verarbeitung
1	Chf	794	negativ	verworfen
2–7	,,	3058	A, B, γ, E, E′, F, F′	Teil a (6,245 g)
8–10	Chf-Me-(99:1)	3187	(A), E, E′, F, F′, G, I + St	nicht getrennt
11	,, ,, -(99:1)	582	E, E′, F, F′, G, I	Teil b
12–14	,, ,, -(98:2)	2680	G, I, I′	nicht getrennt
15	,, ,, -(98:2)	540	G, I, I′, K, K′, K″, L, M, N	1353 mg, zur Chrom.
16	,, ,, -(98:2)	813	G, I, I′, K, K′, K″, L, M, N	mit zweiter Hälfte
17–19	,, ,, -(96:4)	3001	(G), (I), I′, K, K′, K″, L, M, N	
20–21	,, ,, -(94:6)	1000	I′, K, K′, K″, L, M, N	Teil c (7,672 g) zur
22–24	,, ,, -(9:1)	2291	(K′), L, M, N	Verteilungs-
25–26	,, ,, -(85:15)	1380		chromatogr.
Total		19326		

Der Rest des Chf-Extr. 25,5 g (entspr. 820 g Blattpulver) wurde, mit den Fr. 15–16 (1,353 g) vereinigt, ebenfalls an 500 g SiO_2 chromatographiert. Die im Pch geprüften Fraktionen wurden wie oben zusammengefasst und gaben noch 0,606 g KEDDE-negatives Material (verworfen), 4,674 g Teil a (Flecke A–G), 5,323 g Teil b (Flecke E–I′) und 7,656 g Teil c (Flecke G–M).

Weitere Vortrennung der Teile a und des gereinigten Ae-Extr. Die zwei a-Teile aus Chf-Extr. (zusammen 10,919 g) wurden mit den 45,4 g gereinigtem Ae-Extr. vereinigt, in 200 ml 70-proz. Me gelöst und 8mal mit 200 ml Pe ausgeschüttelt. Dabei bildete sich in der Zwischenschicht ein amorpher Niederschlag. Er wurde abfiltriert, mit 70-proz. Me und Pe gewaschen und getrocknet. Gewicht 16,3 g, KEDDE-Reaktion negativ (nicht untersucht). Die Pe-Auszüge lieferten wie oben behandelt 9,6 g Öl, KEDDE-negativ, verworfen. Die Me-W-Phasen wurden im Vakuum von Me befreit und mit Chf ausgeschüttelt. Waschen, Trocknen und Eindampfen gaben 30,5 g hellgelben Schaum. Dies Material enthielt die gesamten schwach polaren Cardenolide aus 1,7 kg Blättern (noch nicht weiter getrennt). Auch die b-Teile wurden noch nicht weiter getrennt.

Trennung von Teil c durch Verteilungschromatographie. Hierzu diente der gesamte Teil c aus Chf-Extr. vom Hauptversuch (15,33 g entspr. 1,7 kg Blattpulver), ferner 329 mg Ae-Extr. Tab. 8, 130 mg Tab. 9, und 635 mg aus Chf-Extr. Tab. 10. Total 16,37 g (entspr. 1,9 kg Blattpulver).

2,5 kg gereinigtes und getrocknetes Kieselgur[20] (Hyflo Super Cel) wurden mit 2,8 l der unteren Phase einer Mischung von 4 Teilen Be, 2 Teilen Alk und 1 Teil Wasser innig vermischt, gesiebt und nochmals vermischt. Dann wurde in der oberen Phase suspendiert, in ein Chromatographierohr Nr. 4[20] eingefüllt und längere Zeit damit laufen gelassen. Die 16,37 g Substanzgemisch wurden in wenig Alk gelöst, mit 150 mg gereinigtem trockenem Kieselgur vermischt, im Vakuum getrocknet, dann auf die Säule gebracht und wie üblich chromatographiert. Lauf-

geschwindigkeit 60 ml pro Std. Es wurden Fraktionen von je 580 ml abgenommen. Bis und mit Fr. 83 diente immer die obere Phase des Gemisches von Be-Alk-W-(4:2:1) als Fliessmittel. Der Rest (Fr. 84–86) wurde mit Chf-Alk-(2:1) heruntergespült. Über das Resultat orientiert Fig. 10 und Tab. 12.

Tabelle 12. *Verteilungschromatogr. von 16,37 g Teil c, entspr. 1,9 kg Blattpulver*

Fraktions-Nr.	Fliessmittel bei Fr. 1–83 obere Phase von	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	KEDDE-R. oder Flecke im Pch[11][14])	Gruppen-Nr. und weitere Verarb.
1–7	Be-Alk-W-(4:2:1)	4336	negativ	verworfen
8–17	,, ,, ,, (4:2:1)	2278	(E), E′, F, (φ), F′, (φ′), G	Gr. I, SiO_2 und Al_2O_3, dann präp. Pch
18–20	,, ,, ,, (4:2:1)	417	(E), (E′), F, (φ), F′, (φ′), G, I, I′, K	nicht getr.
21–28	,, ,, ,, (4:2:1)	1332	(F), (φ), (F′), (φ′), G, I, I′, K, K′	Gr. II, präp. Pch
29–30	,, ,, ,, (4:2:1)	313	G, I, I′, K, K′, K″, K‴, M	Gr. III, präp. Pch
31–36	,, ,, ,, (4:2:1)	1059	I, I′, K, K′, K″, K‴ oder L, M	nicht getr.
37–57	,, ,, ,, (4:2:1)	3883	I′, K, K′, K″, K‴ od. L, M	Gr. IV, Al_2O_3, dann präp. Pch
58–61	,, ,, ,, (4:2:1)	271	K, K′, L, M, N + St	Gr. V, präp. Pch
62–83	,, ,, ,, (4:2:1)	1018	L, M, N, O + St	nicht getr.
84–86	Chf-Alk-(2:1)	970	nicht gepr.	nicht getr.

Trennung von Gruppe I. Die 2,278 g wurden an 100 g SiO_2 chromatographiert. Die Fr. 1–10 (eluiert mit Be-Chf, Chf und Chf-Me-(99:1)) gaben 553 mg KEDDE-negatives Material (verworfen), auch die letzte Fr. 26 gab noch 10 mg KEDDE-negatives Material (eluiert mit Chf-Me-(95:5)). Die mit Chf-Me-(99:1) und -(98:2) eluierten Fr. 11–25 (478 mg) waren KEDDE-positiv. Sie wurden an 16 g Al_2O_3 chromatographiert, wobei sich die KEDDE-positiven Anteile auf 150 mg konzentrieren liessen; sie zeigten im Pch die Flecke (E), E′, F, F′ und (G). Dabei enthielten F noch φ und F′ noch φ′, die erst bei der Hydrolyse erkannt wurden. Die 150 mg wurden auf 50 Papierblättern, WHATMAN Nr. 1, durch präp. Pch[23]) im System Be-Chf-(1:1)/Pgl-W-(1:4) getrennt, wobei nur die Zonen E′, F, F′ eluiert wurden. Die von Pgl befreiten[48]) Eluate wurden an Al_2O_3 chromatographiert, wobei sich die drei Stoffe E′, F und F′ in Kristallen isolieren liessen. Die Ausbeuten usw. sind aus Tab. 13 ersichtlich.

Tabelle 13. *Trennung der 150 mg* KEDDE-*positiven Anteile aus Gruppe I durch präparative Papierchromatographie*

Zone der Subst.	Eluat nach Entfernung des Pgl[48])					
	roh Menge in mg	chromatographiert an Al_2O_3				
		roh Menge in mg	Kristalle aus Me-Ae			
			Menge in mg	Smp.	Habitus	Fleck im Pch
E′	48	23	4,1	190–192°	farbl. Nadeln	E′
F	63	33	12,7	233–239°	,, ,,	F
F′	65	34	8,0	224–232°	,, ,,	F′

Die ML aller Kristalle dienten zur sauren Hydrolyse[24]).

[48]) Von Pgl befreit durch Waschen der Chf-Lösung mit W und 10-proz. $KHCO_3$.

Trennung der Gruppe II. 720 mg von diesem Material (entspr. 1,03 kg Blattpulver) wurden ohne Vorreinigung auf 80 Papierblättern WHATMAN 3 MM im System Be-Chf-(1:1)/Fmd, Laufzeit 12 Std., durch präp. Pch[23]) in 7 Zonen (a–g, vgl. Tab. 14) getrennt. Als Zone a wird das nach dieser Zeit abgetropfte Material bezeichnet. Zur Entfernung des Fmd wurde jeweils zwischen W und viel Chf verteilt und die Chf-Auszüge mit W, 10-proz. $KHCO_3$-Lösung und W gewaschen. Das Resultat ist aus Tab. 14 ersichtlich.

Tabelle 14. *Trennung von 720 mg Gruppe II durch präparative Papierchromatographie*

Zonen Nr.	Eluat nach Entfernung des Fmd					
	roh		Kristalle nach Chromatogr. an SiO_2 und evtl. weiteren Massnahmen			
	Menge in mg	Flecke im Pch[11])[14])	Menge in mg	Smp.	Fleck im Pch	Weitere Kristalle oder zusätzliche Reinigung
a	727	F, (φ), F', (φ'), G, I	—	—		44 mg Konzentrat
b	100	(F), (φ), (F'), (φ'), G, (I)	11	253–259°	G	
c	164	G, I, I'	15	130–135°	I	10 mg krist. G+I
d	107	I'	34,6	206–217°	I'	
e	116	(I'), K, (K')	15	182–196°	K	
f	48	K, K'	2,5	234–238°	K'	Präp. Pch u. Al_2O_3

Das Eluat a (727 mg nach Entfernung des Fmd) wurde an 22 g SiO_2 chromatographiert. Dabei wurden 405 mg öliges Material, KEDDE-negativ (verworfen), und 175 mg schwach KEDDE-positives (nicht getrennt) erhalten. Die mit Chf-Me-(98:2) und -(96:4) erhaltenen Anteile (86 mg) waren stark positiv. Nochmalige Chromatographie lieferte 48 mg KEDDE-positives Material, das nicht kristallisierte. Nach Resultat der sauren Hydrolyse[24]) enthielt es ausser F und G auch φ, φ' und F'.

Die weiteren Eluate wurden ebenfalls an SiO_2 chromatographiert. Bei b–e ist nichts zu bemerken. Zone f (48 mg) wurde an 2 g SiO_2 chromatographiert. Die ersten mit Be-Chf-(1:4) und Chf-Me-(99:1) eluierten Anteile (20 mg) waren KEDDE-negativ (verworfen). Mit Chf-Me-(98:2) und -(97:3) wurden 25 mg KEDDE-positives Material erhalten, das auf 6 Bogen WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Chf/Fmd, Laufzeit 8 Std., getrennt wurde. Die K-Zone lieferte 2 mg gereinigtes Eluat und die K'-Zone 8 mg. Letzteres wurde an Al_2O_3 chromatographiert und gab dann aus Me-Ae 2,5 mg reines K' in Kristallen vom Smp. 234–238°.

Trennung der Gruppe III. Die 313 mg Gruppe III (Tab. 12) wurden auf 80 Blättern WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Be-Chf-(1:1)/Fmd, Laufzeit 12 Std., getrennt. Es wurden 5 Zonen (a–e) ausgeschnitten und die Eluate von Fmd befreit. a, b und c wurden an SiO_2 chromatographiert, wobei die in Tab. 15 genannten Kristalle gewonnen wurden.

Tabelle 15. *Trennung von 313 mg Gruppe III durch präparative Papierchromatogr.*

Zonen Nr.	Eluat nach Entfernung des Fmd					
	roh		Kristalle nach Chromatogr. an SiO_2			
	Menge in mg	Flecke im Pch[11])[14])	Menge in mg	Smp.	Fleck im Pch	Weitere Verarbeitung
a	496	G, I	1	149–166°	I	
b	97	I'	11	200–215°	I'	
c	72	K	14,7	142–148°	K	
d	78	K'', K'''	—			Zur Hydrolyse[24])
e	40	St	—			nicht getrennt

Zone a von Fr. III (496 mg) wurde an 15 g SiO_2 chromatographiert, 50 ml pro Fraktion. Die mit Be-Chf-Gemisch, Chf und Chf-Me-(99:1) abgelösten Anteile (284 mg) waren KEDDE-negativ (verworfen). Drei mit Chf-Me-(98:2) eluierte Fraktionen (33 mg) zeigten im Pch die Flecke G

und I und gaben keine Kristalle. Die folgenden 2 Fraktionen (24 mg) zeigten nur den I-Fleck und gaben aus An-Ae 1,0 mg krist. I, Smp. 149–166°. Die folgenden mit Chf-Me-(98:2) eluierten Fraktionen (28 mg) waren noch KEDDE-positiv, gaben aber keine Kristalle mehr. Mit Chf-Me-(96:4) und -(92:8) wurden noch 22 mg KEDDE-negatives Material eluiert.

Die b- und c-Zonen wurden ebenso chromatographiert und gaben die in Tab. 15 genannten Ausbeuten.

Trennung der Gruppe IV. Die 3,883 g dieser Gruppe (Tab. 12) wurden an 100 g Al_2O_3 in 3 Teile a, b, c getrennt.

a = 1,33 g, eluiert mit Chf-Me-(99:1), zeigte im Pch (K), (K'), K″, K‴ und L
b = 1,68 g, eluiert mit Chf-Me-(98:2), zeigte im Pch K, (K'), K″, K‴ und M
c = 0,08 g, eluiert mit Chf-Me-(96:4), zeigte im Pch K, K', (K″), K‴, L und St.

Ein Teil (800 mg) von Gruppe IVa wurde nochmals sorgfältig an 30 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Fr. 1–9 (250 mg, eluiert mit Be-Chf-(4:1)) enthielten nach Pch vorwiegend Umwandlungsprodukte von K″ (nicht untersucht).

Die Fr. 10–19 (276 mg, eluiert mit Chf) enthielten K″ und K‴. Davon dienten 201 mg zur Hydrolyse (vgl. folgende Mitteilung). Der Rest (75 mg) wurde auf 10 Bogen WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Be-Chf-(7:5)/Fmd getrennt, Laufzeit 48 Std. Die Zonen des rascher laufenden K″ (19 mg) gaben nach Filtration durch wenig Al_2O_3 12 mg farblosen Schaum und aus Me-Ae 9,1 mg farblose Prismen, Smp. 170–177°. Die Zonen des langsamer laufenden K‴ (13 mg) wurden ebenso gereinigt, gaben aber keine Kristalle.

Die Fr. 20–23 (114 mg, eluiert mit Chf-Me-(99:1)) zeigten im Pch die Flecke K', K″, K‴.

Die Fr. 24–28 (58 mg, eluiert mit Chf-Me-(98:2)) zeigten im Pch die Flecke K, K', K″, (K‴ oder L) + St.

Die Fr. 29–32 (44 mg, eluiert mit Chf-Me-(97:3)) zeigten im Pch die Flecke K, K' (K‴ oder L) + St.

Die Fr. 33 (18 mg, eluiert mit Chf-Me-(9:1)) zeigte im Pch die Flecke K', (L), (M) + (St). Keine derselben gab Kristalle.

Eine zweite Portion (400 mg) von Gruppe IVa wurde direkt auf 40 Bogen WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Chf/Fmd getrennt, Laufzeit 4 Std. Es wurden die Zonen K', K″ und K‴ eluiert. Nach Entfernung des Formamids wurden erhalten:

K'-Eluat, 59 mg, nach Chromatographie an SiO_2 40 mg gereinigtes Material, aus Me-Ae 10,4 mg farblose Prismen, Smp. 233–238°. Dies Material hatte sich nach 2 Tagen leider ganz zersetzt. Es schmolz noch ähnlich, gab im Pch aber an der Stelle von K' keinen Fleck mehr.

K″-Eluat, 71 mg, gab aus Me-Ae Kristalle vom Smp. ca. 230–238°, die aber im Pch ausser K″ noch einen stationären Fleck zeigten, sowie zwei rascher als K″ laufende Flecke. Es liess sich nicht völlig reinigen.

K‴-Eluat, 103 mg, wurde an 2,5 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Be-Chf-(1:9) abgelösten Anteile (35 mg) gaben aus Me-Ae 11,5 mg farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln, Smp. 244–248°, nach Pch einheitlich.

Die 80 mg Gruppe IVc wurden auf 7 Bogen WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Chf/Fmd getrennt, Laufzeit 12 Std. Es wurden nur die K'-Zonen eluiert. Sie lieferten nach Reinigung 5 mg farblosen Schaum und daraus 3 mg farblose, zu Rosetten vereinigte Prismen, Smp. 234–238°, nach Pch reines K'.

Trennung der Gruppe V. Die 271 mg Material wurden direkt auf 30 Bogen WHATMAN-Nr. 1-Papier im System Chf/Fmd getrennt, Laufzeit 5 Std. Es wurden 6 Zonen a–f ausgeschnitten. Die Zonen a (5 mg), b (8 mg) und e (stationär, 6 mg) wurden nicht weiter untersucht.

Eluat c (68 mg) gab aus Me-Ae 35 mg reines L in Prismen, Smp. 253–255°.

Eluat d (20 mg) gab aus Me-Ae 2 mg reines M in farblosen Körnern, Smp. 164–166°.

Eluat e (16 mg) gab keine Kristalle; nach Pch reines N.

Beschreibung der isolierten Stoffe. – UV.-Spektren vgl. Fig. 11–13; Farbreaktionen Tab. 7. Wegen Substanzmangel konnte von den neuen Stoffen nur Madagascosid analysiert werden. Die kleinen vorhandenen Mengen wurden zur Konstitutionsermittlung durch Hydrolyse im Mikro-Maßstab verwendet[24]).

A = *Madagascosid.* Aus An-Ae farblose Drusen, Smp. 196–198°; aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 219–222°, durch Kristallisation aus An-Ae in die tiefer schmelzende Form zurückverwandelbar. $[\alpha]_D^{25} = -23{,}3° \pm 2°$ ($c = 1{,}1$ in Me). Biologische Prüfung vgl. Theoret. Teil.

$C_{30}H_{46}O_7$ (518,67) Ber. C 69,47 H 8,94%
$C_{30}H_{46}O_7 + H_2O$ (536,68) Ber. ,, 67,12 ,, 9,01% Gef. C 67,94 H 9,04%

B = *17βH-Madagascosid.* Aus Me-Ae farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 184–190°/210–212°, $[\alpha]_D^{25} = -6{,}7° \pm 2°$ ($c = 1{,}26$ in Me).

γ = *Tanagenin.* Aus Me-Ae farblose Körner, Smp. 258–268°. IR.-Spektren vgl. Fig. 14.

E = *Pauliosid.* Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 209–212°, $[\alpha]_D^{22} = -7{,}1° \pm 2°$ ($c = 1{,}3$ in Me). Identisch mit authentischem Material.

E' = *17βH-Pauliosid.* Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 190–192°.

F = *Roupellosid.* Aus Me-Ae farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln, Smp. 233–239°, $[\alpha]_D^{25} = +4{,}7° \pm 2°$ ($c = 1{,}26$ in Me). IR.-Spektren vgl. Fig. 15.

Nachweis von Subst. φ in F-ML sowie φ' in F'-ML, vgl. folgende Mitteilung.

F' = *Glykosid F'.* Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 224–232°, $[\alpha]_D^{25} = +18{,}9° \pm 3°$ ($c = 0{,}8$ in Me). IR.-Spektrum vgl. Fig. 16.

G = *Zettosid.* Aus Me-Ae farblose Nadeln, Smp. 253–256°, $[\alpha]_D^{26} = -27{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}19$ in Me).

I = *17βH-Zettosid.* Aus Me-Ae farblose Blättchen, Smp. 135–138°, $[\alpha]_D^{26} = -12{,}1° \pm 2°$ ($c = 1{,}1$ in Me).

I' = *Boistrosid.* Aus An-Ae farblose Prismen, Smp. 206–217°, $[\alpha]_D^{26} = +5{,}5° \pm 2°$ ($c = 1{,}5$ in Me). Identisch mit authentischem Material.

K = *17βH-Boistrosid.* Aus An-Ae farblose Plättchen, Smp. 142–148°, gelegentlich auch höher schmelzende Form, Smp. ca. 182–196°, $[\alpha]_D^{26} = +1{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}35$ in Me).

K' = *Glykosid K'.* Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 233–238°. Das Präparat aus 800 mg Gruppe IVa (10,4 mg) hatte sich nach 2 Tagen bereits zersetzt, es schmolz noch bei 230–238°, zeigte aber im Pch (Chf/Fmd, Front) nur noch 0,13 der ursprünglichen Laufstrecke. Die zwei anderen Präparate (2,5 mg aus Zone f von Gruppe II und 3 mg aus 400 mg Gruppe IVa) waren nach 2 Monaten noch unverändert.

K'' = *Sadlerosid.* Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 170–171°, $[\alpha]_D^{22} = -9{,}1° \pm 3°$ ($c = 0{,}91$ in Me).

K''' = *17βH-Sadlerosid.* Aus Me-Ae farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln, Smp. 244–248°, $[\alpha]_D^{23} = +10{,}3° \pm 2°$ ($c = 1{,}15$ in Me).

L = *Strospesid.* Aus Me-Ae farblose Prismen, Smp. 253–255°, $[\alpha]_D^{24} = +18{,}0° \pm 2°$ ($c = 1{,}22$ in Me). Identisch mit authentischem Material.

M = *Glykosid M.* Aus Methanol-Ae farblose Körner, Smp. 164–166°. Nur 2 mg isoliert.

N = *Subst. N.* Wurde nur amorph isoliert.

Die Mikroanalyse wurde von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor des Instituts ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

In den Blättern von *Roupellina boivinii* (BAILL.) PICHON konnten insgesamt 24 Cardenolide nachgewiesen werden, die mit den Buchstaben A, B, γ, C, E, E', F, φ, F', φ', G, I, I', K, K', K'', K''', L, M, N, O, P, Q und R bezeichnet werden. Sie sind teilweise schwer trennbar, immerhin liessen sich die meisten papierchromatographisch differenzieren. F, φ, F' und φ' zeigen aber in den verwendeten Systemen fast dieselbe Laufstrecke; dasselbe gilt für E und E' sowie für K''' und L. Die sichere Differenzierung von E, E', F, F', K''' und L gelang erst durch präparative Trennung. Die Anwesenheit von φ (in F-Mutterlauge) und φ' (in F'-Mutterlauge) zeigte sich erst nach hydrolytischer Spaltung (vgl. folgende Mitteilung).

Von den genannten Stoffen konnten 16 in reinen Kristallen, teilweise aber nur in kleinen Mengen, isoliert werden. Drei davon (E, I' und L) liessen sich mit bekannten Glykosiden (Pauliosid, Boistrosid und Strospesid) identifizieren, die anderen waren neue Stoffe. Davon war einer (γ) ein Genin, die 12 weiteren waren Glykoside. Es wurden ihnen teilweise Trivialnamen zuerteilt.

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

---

164. Die Cardenolide der Blätter von *Roupellina boivinii* (BAILL.) PICHON[1]). 2. Mitteilung[2])

Glykoside und Aglykone, 225. Mitteilung[3])

von **J. H. Russel, O. Schindler** und **T. Reichstein**

(1. VI. 61)

In vorstehender Mitteilung[2]) wurde über die Isolierung von 16 krist. digitaloiden Stoffen (15 Glykosiden sowie einem Genin) aus den Blättern von *Roupellina boivinii* berichtet. Sie wurden zunächst mit den Buchstaben A, B, γ, E, E', F, F', G, I, I', K', K'', K''', L und M bezeichnet. Drei davon (E, I' und L) konnten mit bekannten Glykosiden (Pauliosid, Boistrosid und Strospesid) identifiziert werden. Die 13 anderen waren neu. Ferner ist durch Hydrolyse die Anwesenheit zweier weiterer Glykoside (φ und φ') festgestellt worden. φ ist bisher nur als amorphes Gemisch mit F, und φ' als solches mit F' erhalten worden. Wir beschreiben im folgenden Versuche zur Konstitutionsermittlung von 13 dieser neuen Stoffe. Das Genin γ und das Glykosid M wurden nicht aufgeklärt, von letzterem lagen nur 2 mg vor.

Von den meisten Stoffen standen nur geringe Mengen zur Verfügung[4]), daher konnte nur vom Madagascosid (A) eine Verbrennungsanalyse durchgeführt werden. Bei den anderen Glykosiden stützt sich die Konstitutionsermittlung auf hydrolytische Spaltung im Mikromaßstab. Wertvolle Hinweise gaben die Farbreaktionen Tab. 1[5]).

Daraus lässt sich folgendes entnehmen:

1) Auf Grund der positiven Xanthydrolprobe handelt es sich bei A, B, E, E', G, I, I', K, K', K'', K''' und M um Glykoside von 2-Desoxyzuckern, die sich bekanntlich unter sehr milden Bedingungen sauer hydrolysieren lassen.

2) γ enthält gar keinen Zucker und ist demnach ein Genin. Auch die Höhe der UV.-Absorption bei 216 mμ steht damit in Einklang.

3) F, F' und L enthalten normale Zucker.

---

[1]) Auszug aus Diss. J. H. RUSSEL, Basel 1960.

[2]) 1. Mitteilung: J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *44*, 1293 (1961).

[3]) 224. Mitteilung vgl. RUSSEL *et al.*[2]).

[4]) Es ist zu berücksichtigen, dass es sich teilweise (so bei E, E', I', K, K', K'' und K''') um leicht oxydierbare und zersetzliche Stoffe handelt. Insbesondere von K' haben wir die Hauptmenge durch Selbstzersetzung nach kurzer Zeit verloren.

[5]) Smp., Drehungen, UV.-Spektren sowie die Farbreaktionen mit H_2SO_4, vgl. 1. Mitt.[2]).