

a) Butanol	100,0
Eisessig	10,0
Wasser	40,0
b) Butanol	120,0
Ameisensäure 98%	10,0
Wasser	70,0.

Die jeweilige wäßrige Phase verblieb zur Kammersättigung. Die einzelnen Chromatogramme wurden etwa 4—6 Stunden zur Sättigung eingehängt. Außerdem ist in einigen Fällen zweidimensionaler Chromatographie 96%iger Äthylalkohol als zweite Phase verwendet worden.

Zur Sichtbarmachung der Alkaloide wurde Dragendorffs Reagens in der Modifikation von *H. Thiess* und *F. W. Reuther*<sup>11)</sup> und außerdem einfache Bedampfung mit Salzsäure (Rotfärbungs-Reaktion) gewählt. Die Besprühung oder das Eintauchen in mäßig konzentrierte Salzsäure führte hierbei wegen der Herauslösung der Alkaloide zu keinem Ergebnis. Eine Entwicklung ließ sich jedoch gut durchführen, wenn man die Chromatogramme für 3—5 Stunden in ein geschlossenes Gefäß einbringt (Exsikkator), in dem 10- bis 15%ige Salzsäure unter Normal- oder unter herabgesetztem Druck verdunstet. Außerdem ist die Betrachtung der Chromatogramme bei UV-Licht verschiedentlich herangezogen worden.

<sup>11)</sup> *H. Thieß* und *F. W. Reuther*, *Naturwissensch.* 41, 230 (1955).

Anschrift: Prof. Dr. W. Awe, Inst. f. Angew. Pharmazie der T.-H. Braunschweig.

1597. F. Šantavý, F. A. Kincl\*) und A. R. Shinde\*\*)

## Isolierung der Substanzen aus verschiedenen Teilen der indischen *Gloriosa superba* L.

**Substanzen der Herbstzeitlose und ihre Derivate, 48. Mitteilung\*\*\*)**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Medizinischen Fakultät  
der Palacký Universität, Olomouc, Tschechoslowakei

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* zum 60. Geburtstag

(Eingegangen am 9. Mai 1957)

Im tropischen Teil Afrikas und in Indien (vom Himalaja bis nach Assam, Burma, Malakka und Ceylon), von China bis nach Afrika kommen 5 Gattungen, bzw. Varietäten von *Gloriosen* vor, unter denen die *Gloriosa superba* L. (Synonym *Methonica* s. Red.) und *G. simplex* (Synonym *G. virescens*) (1—3) am häufigsten angetroffen werden. *Gloriosa superba*, *G. simplex* und *G. Rothchildiana* (3), die zu den Liliengewächsen gehören, werden wegen der schönen Blüten als Glashausblumen oft

\*) Derzeitige Anschrift: Syntex S. A., Apdo Postal 2679, Mexico, D. F.

\*\*\*) Derzeitige Anschrift: 9, Yeshwantnagar, Ganeshkhind Rd., Poona 7, India.

\*\*\*) 47. Mitt.: *F. Šantavý, D. Zajíček* u. *A. Němečková*, *Chem. Listy* 51, (im Druck) (1957).

auch in anderen Weltteilen gepflanzt. Von *Clewer*, *Green* und *Tutin* (4) konnte nachgewiesen werden, daß die Pflanze wegen des vorhandenen Colchicins giftig ist. Die englischen Autoren untersuchten die von Ceylon stammenden Knollen. Sie stellten neben Colchicin eine Substanz vom Schmp. 267° und eine basische Substanz vom Schmp. 177—178°, Furfurol, Benzoesäure, Salicylsäure, 2-Hydroxy-6-methoxybenzoesäure, Cholin, Dextrose, Palmitinsäure, eine unbekannte Substanz vom Schmp. 65°, ein Phytosterol- und ein Phytosterolingemisch, fest.

Mit der Isolierung der Substanzen aus den Knollen der aus der Umgebung von Poona stammenden *Gloriosa superba*, befaßte sich *Subbaratnam* (5—6). Es ist ihm gelungen, außer Colchicin eine weitere Substanz, von der er annahm, daß es sich um ein neues Alkaloid (Gloriosin) vom Schmp. 248—250° handle, zu isolieren; später erklärte er sie jedoch mit der bereits früher von *Šantavý* und Mitarbeitern aus Herbstzeitlosepflanzen (7—9) und aus drei Gattungen der Gloriosen (*superba*, *simplex* und *Rothchildiana*) (10), die in der Tschechoslowakei, bzw. in Holland gepflanzt werden, gewonnenen Substanz B identisch. Aus den Knollen der Gloriosen europäischen Ursprungs wurde die Substanz C (2-Demethylcolchicin) isoliert. Das Vorhandensein dieser Substanzen konnte qualitativ auch in einem kleinen Knollennmuster, welches aus dem botanischen Garten in Kalkutta stammte, nachgewiesen werden (11).

*Bryan* und *Lauter* (12) stellten in den Knollen *G. Rothchildiana* amerikanischer Herkunft Colchicin in einer Gesamtmenge von 0,043% fest.

Um eine eingehendere, qualitative und auch quantitative Erforschung der Inhaltsstoffe dieser am meisten verbreiteten Pflanzen, d. h. der direkt in Indien wachsenden *Gloriosa superba* zu ermöglichen, wurde in der Umgebung von Poona eine größere Menge Knollen, Blätter und Blüten gesammelt. Die Isolierung wurde in derselben Weise wie bei den anderen Herbstzeitlosepflanzen durchgeführt (7—9). Vor der eigentlichen Trennung mit Aluminiumoxyd Brockmann wurden die einzelnen Extrakte und deren Fraktionen der Papierchromatographie unterzogen. Dabei konnte festgestellt werden, daß Colchicin und die Substanz B hauptsächlich in den Knollen und nur in geringer Menge in den Blüten vorhanden ist. Die Substanz C, bzw. E<sub>1</sub> wurde in allen untersuchten Teilen der *Gloriosa* nachgewiesen. Auf dem Chromatogramm waren Flecke dieser zwei, bzw. vier Hauptsubstanzen und außerdem 3 bis 4 Flecke bis dahin unbekannter Substanzen zu sehen.

Im basischen, aus den untersuchten Teilen der *Gloriosa* gewonnenem Extrakt, konnte mit Hilfe der Papierchromatographie die Gegenwart der Substanz F (oder Demecolcin) nicht nachgewiesen werden. Das Vorhandensein der Substanz S ist umstritten, obwohl die basischen Extrakte drei Flecke bisher unbekannter Substanzen ergaben.

Mit der Chromatographie auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelang es, aus den Knollen dieser Pflanze (analog wie in unserer vorhergehenden Arbeit (10), welche die Isolierung der Sub-

stanzen aus der Gloriosa europäischen Ursprungs behandelt) Lumicolchicin I, Colchicin und die Substanz B zu isolieren; in Form eines Acetylderivates konnte die Substanz C oder 2-Demethylcolchicin gewonnen werden. In den Mutterlaugen nach der Substanz B wurde eine weitere, bisher unbekannte Substanz vom Schmp. 158—161° von gleichem  $R_f$ -Wert wie die Substanz B festgestellt. Wegen der geringen uns zur Verfügung stehenden Materialmenge, konnten keine weiteren physikalischen Konstanten bestimmt werden; die Substanz wird von uns vorläufig als Substanz G-1 bezeichnet.

Der papierchromatographische Nachweis, daß die Blätter der Gloriosa, im Gegensatz zu den Blättern von *Colchicum autumnale* L., *C. arenarium*, *Androcymbium gramineum*, kein Colchicin enthalten, konnte mit der Chromatographie auf  $Al_2O_3$  wiederum bestätigt werden. Aus dem neutral-phenolischen Extrakt dieses Pflanzenteiles konnten wir (nach vorangegangener Acetylierung) bloß die acetylierte Substanz E/C\*) isolieren.

Überraschend war die bei Blüten gemachte Feststellung, in deren Extrakt neben Lumicolchicin I in kristallischem Zustand die Substanz B, jedoch kein Colchicin, isoliert werden konnte.

Der basische Extrakt wurde in größerer Menge bloß aus den Knollen gewonnen. Analog wie bei den Knollen von *Colchicum luteum*, *Androcymbium* oder *C. hierosolymitanum* konnte auch aus den Knollen der Gloriosa die Substanz F (oder Demecolcin) nicht isoliert werden; durch diese Feststellung wird das mit der Papierchromatographie gewonnene negative Ergebnis bestätigt. Es wurde jedoch in geringer Menge eine weitere basische Substanz vom Schmp. 229—231° durch Sublimation isoliert, die wir vorläufig als Substanz G-2 ansprechen. Die Substanz weist keinen Tropolonring auf.

Aus dem basischen Extrakt aus Blättern und Blüten konnte keine definierte Substanz isoliert werden, obwohl beide Extrakte eine positive *Oberlin* (13)-*Zeisel*-(14) Reaktion auf Vorhandensein von Substanzen mit Tropolonring aufwiesen.

Die Identifizierung der aus den Gloriosen gewonnenen Substanz B wurde bloß an Hand eines Vergleiches der Schmelzpunkte, der optischen Drehung und der Mischschmelzpunkte durchgeführt. *Subbaratnam* versuchte die Substanz B durch Bereitung einer Säure vom Schmp. 229—230° zu identifizieren. Da wir jedoch aus eigener Erfahrung wissen, daß diese Säure wegen ihrer schlechten Kristallisationsfähigkeit kein geeignetes Vergleichsmaterial darstellt, wurde sie in den Methyl ester umgewandelt und chromatographisch nachgereinigt; auf Grund des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes konnte dann der definitive Nachweis von dem Vorhandensein der Substanz B erbracht werden.

---

\*) Es ist nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein Gemisch der Substanz E und C analog wie bei den Knollen der Herbstzeitlose handelt.

*Clewer, Green* und *Tutin* (4) geben an, daß sie aus der von Ceylon stammenden *Gloriosa superba* eine basische Substanz vom Schmp. 177—178° isoliert haben. Es ist uns nicht gelungen, diese Substanz aus dem uns zur Verfügung stehendem Material zu isolieren.

Bei der Erforschung der Pflanzen, die Colchicinalkaloide enthalten, sind auch die quantitativen Verhältnisse in Betracht gezogen worden. Es ist erwähnenswert, daß die Knollen der *Gloriosa superba* indischen Ursprungs eine etwa um das Vierfache geringere Colchicinmenge als die Knollen derselben Pflanze, die in Europa als Zierpflanze in Glashäusern zu finden ist, enthalten. Wenn ein Vergleich zwischen den quantitativen Verhältnissen in den Knollen und in der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale* L.) gezogen wird, ist zu ersehen, daß in den Knollen der *Gloriosa* eine um das Dreifache geringere Colchicinmenge als in den Knollen der Herbstzeitlose vorkommt. Auch in den Blättern und Blüten der Herbstzeitlose ist eine wesentlich größere Colchicinmenge als in demselben der *Gloriosa* entnommenen Material vorhanden. Es wäre sicherlich sehr interessant, diese vergleichende Studie mit den Samen durchführen zu können; bisher standen uns jedoch keine zur Verfügung.

Sehr niedrige Werte des Colchicingehalts in den Knollen der *Gloriosa superba* sind auch aus den Arbeiten von *Subbaratnam* und *Bryan* und *Lauter* zu ersehen.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Koflerblock bestimmt und sind korrigiert. Die zur Analyse verwendeten Substanzen wurden bei 0,1 mm Hg und 100° eine Stunde lang getrocknet. Chromatographiert wurde auf Brockmanns alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches im Vakuum bei 185° (17—18) reaktiviert wurde.

#### A. Extraktion

Es standen uns 1360 g Knollen, 950 g Blätter und 100 g Blüten der Pflanze *Gloriosa superba* L. zur Verfügung. Das Material wurde im Jahre 1955 von *A. R. Shinde* in der Umgebung von Poona gesammelt und nach Olomouc in getrocknetem Zustand gesandt. Nach dem Zermahlen wurden die einzelnen Teile nach der bereits von uns beschriebenen Methode (7—9, 15—16) für Herbstzeitlose extrahiert. Es wurde immer ein Ätherextrakt\*), ein Chloroformextrakt, in welchen Substanzen von neutralem und phenolischem Charakter (neutral-phenolischer Chloroformextrakt) und ein Chloroformextrakt, in welchen die Substanzen von basischem Charakter (basischer Chloroformextrakt) übergingen und schließlich ein wässriger Anteil, der mit einem Chloroform-Methanol-(2: 1)-Gemisch für die Isolierung etwaiger Glykoside ausgeschüttelt wurde, gewonnen. Es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, aus diesem Material Glykoside zu isolieren.

\*) Dieser wies in keinem Fall eine *Oberlin-Zeisel*-Reaktion auf Vorhandensein der Substanzen mit Tropolonring auf und wurde deshalb beiseite gelassen.

Im wässrigen Rückstand wurde mit der Papierchromatographie Glukose, Sacharose, Fruktose und Zucker von einem niedrigerem  $R_f$ -Wert als der Sacharose entspricht, nachgewiesen\*); es kann sich möglicherweise um Maltose handeln.

Die aus den einzelnen Fraktionen der oben angeführten Pflanzenteile gewonnenen Ausbeuten sind aus der Tabelle 1 zu ersehen.

### B. Der papierchromatographische Nachweis

Der Nachweis der Substanzen in den einzelnen Extrakten wurde nach der von uns bereits früher beschriebenen Methodik (19—20) durchgeführt. Es wurde mit Papier Whatman Nr. 4 gearbeitet, als stationäre Phase wurde Formamid und als bewegliche Phase ein gesättigtes Benzol-Chloroform-Formamid-

(7 : 3 : 1)-Gemisch verwendet.

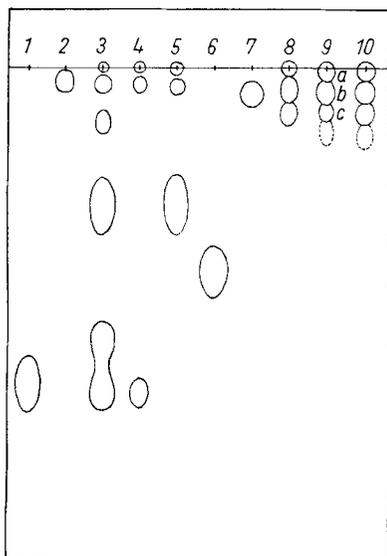


Abb. 1

Chromatographische Darstellung der Flecke, welche die Extrakte, die aus verschiedenen Teilen der Pflanze *Gloxiosa superba* L. gewonnen wurden, ergeben: 1. Colchicin ( $R_f = 0,34$ ). 2. Substanz  $E_1$  (oder C), 3. Neutral-phenolischer Knollenextrakt, 4. Neutral-phenolischer Blütenextrakt, 5. Neutral-phenolischer Blätterextrakt, 6. Substanz F (Demecolcin) ( $R_f = 0,26$ ), 7. Substanz S, 8. Basischer Knollenextrakt, 9. Basischer Blütenextrakt, 10. Basischer Blätterextrakt: a) gelber, b) violetter, c) grauer Fleck.

Aus der Abb. Nr. 1 ist zu ersehen, daß der neutral-phenolische Extrakt aus den Knollen, Blüten und Blättern bei der Papierchromatographie kein einheitliches Bild bietet; in den Knollen, und in geringer Menge auch in den Blüten, kann das Vorhandensein von Colchicin nachgewiesen werden. Der Knollenextrakt gibt im allgemeinen das aufschlußreichste Chromatogramm, in welchem im UV-Licht weitere 3 bis 4 Flecke von niedrigerem  $R_f$ -Wert sichtbar werden. Den Fleck von einem dem Colchicin sehr naheliegendem  $R_f$ -Wert schreiben wir der Substanz B zu und bei dem weiteren Fleck, den alle drei Extrakte ergeben, handelt es sich wahrscheinlich um die Substanz C, bzw.  $E_1$ . Die anderen Flecke konnten bis dahin mit Hilfe der bisher bekannten Alkaloide nicht identifiziert werden.

Der basische aus allen drei untersuchten Pflanzenteilen gewonnene Chloroformextrakt ergab drei Flecke, von denen der eine mit dem höchsten  $R_f$ -Wert grau, der zweite violett und der dritte, der auf dem Start blieb, stark gelb fluoreszierte. Dieser dritte Fleck konnte bei den Blättern bloß in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. In keinem der Extrakte wurde die Substanz F (Demecolcin) festgestellt; das Vorhandensein der Substanz S wird wegen der Farbe des Fleckes umstritten.

\*) Für die freundlichst durchgeführten Untersuchungen sprechen wir Herrn Ing. R. Kubíček unseren besten Dank aus.



## C. Die eigentliche Isolierung

I. Isolierung der Substanzen aus den Knollen der *Gloriosa superba*

## a) Neutrale und phenolische Substanzen

6,4 g des neutral-phenolischen Extraktes wurden auf 150 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Es wurden Fraktionen von je 400 ml erfaßt.

Fraktion	Lösungsmittel	Gewicht in mg	Schmp.	Reaktion mit $\text{H}_2\text{SO}_4$
1	Äther	5	—	
2—3	Äther-Chloroform (9:1)	31	136—138	braun
4—5	Äther-Chloroform (2:1)	29	—	braun
6—7	Äther-Chloroform (1:1)	31	177—179	orange
8—12	Chloroform	1079	156—158	gelb
13	Chloroform-Methanol (9:1)	563	156—158	gelb
14	Chloroform-Methanol (99:1)	281	243—248	gelb-orange
15	Chloroform-Methanol (99:1)	981	261—265	gelb
16	Chloroform-Methanol (98:2)	39	261—264	gelb
17	Chloroform-Methanol (98:2)	26	248—254 155—160	
18	Chloroform-Methanol (96:4)	162	—	
19—22	Chloroform-Methanol (92:8)	1122	—	gelb
23—24	Chloroform-Methanol (84:16)	150	—	
25	Chloroform-Methanol (70:30)	120	—	
26	Chloroform-Methanol (40:60)	72	—	

Die Fraktionen 2 und 3 gaben bei Kristallisation aus Methanol und Äther eine farblose Substanz vom Schmp. 138—140°, die eine positive Liebermann-Burchard-Reaktion aufwies (grüne Chloroformschicht). Es handelt sich um ein Phytosterolgemisch. Ausbeute 14 mg.

Aus den Fraktionen 6 und 7 kristallisierte aus Äthylacetat und Äther in langen Nadeln eine Substanz vom Schmp. 178—180°, die mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Orangefärbung gab. Mit dem authentischen Lumericolchicin I wies der Mischschmelzpunkt keine Depression auf. Ausbeute 11 mg.

Aus den Fraktionen 8—13 kristallisierte aus Äthylacetat und Äther reines Colchicin vom Schmp. 154—156°. Ausbeute 748 mg.

Bei Kristallisation aus Äthylacetat und Äther gaben die Fraktionen 14 und 16 eine einheitliche Substanz vom Schmp. 263—266°, deren Schmelzpunkt keine Depression mit der authentischen Substanz B (N-Desacetyl-formylcolchicin) aufwies. Die Fraktion 17 gab bei Kristallisation aus denselben Lösungsmitteln auch die Substanz B. Die Ausbeute der Substanz B betrug 430 mg,  $[\alpha]_D^{18} = 162^\circ \pm 4^\circ$  (c — 2,085 in Chloroform).

Bei der Kristallisation der Mutterlaugen nach der Substanz B konnte eine Substanz vom Schmp. 155—160°, nach weiterer Kristallisation eine Substanz vom Schmp. 158—161° gewonnen werden. Die Substanz weist denselben  $R_f$ -Wert wie die Substanz B auf. Diese neue Substanz wird vorläufig als Substanz G-1 bezeichnet.

Die Fraktionen 18—26 waren in Äthylacetat schwer löslich und konnten aus den üblichen gebrauchten Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sie wurden deshalb analog wie bei den Herbstzeitlosepflanzen vereinigt, acetyliert und von neuem chromatographiert. Mit den Lösungsmitteln Äther-Chloroform- (1:1) und Chloroform konnte eine Substanz eluiert werden, die sofort nach Animpfen mit der acetylierten Substanz C, die aus den Samen des Colchicum autumnale L. isoliert wurde, in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 225—227°,  $[\alpha]_D^{19} = 94^\circ \pm 4^\circ$  (c — 0,978 in Chloroform) kristallisierte. Ausbeute 130 mg.

Identifizierung der Substanz B: Aus 300 mg der Substanz B wurde nach üblicher Methode (8,21) eine Säure bereitet, die dann mit Diazomethan methyliert und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde. Aus den mit dem Äther-Chloroform (9:1) und (2:1)-Gemisch eluierten Fraktionen kristallisierte (aus Äthylacetat und Pentan) gleich nach Animpfen mit partial synthetisiertem N-Formyl-desacetyl-colchicinsäuremethylester eine Substanz vom Schmp.  $174\text{--}175^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 154^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,76$  in Chloroform). Die Substanz kristallisiert in feinen farblosen Nadeln und weist auch keine Depression des Mischschmelzpunktes mit dem authentischen Säuremethylester, der aus der Substanz B (isoliert aus Herbstzeitloosesamen) bereitet wurde, auf.

Für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$  (385,40) berechnet: 65,44% C 6,02% H 32,20% — $\text{OCH}_3$   
gefunden: 65,52% C 6,12% H 32,40% — $\text{OCH}_3$

#### b) Basischer Chloroformextrakt

1,2 g des Extraktes wurden auf 30 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Es wurden Fraktionen von je 80 ml erfaßt.

Fraktion	Lösungsmittel	Gewicht in mg	Schmp.	Reaktion mit $\text{H}_2\text{SO}_4$
1—2	Äther	—	—	
3—4	Äther-Chloroform (9:1)	—	—	
5—6	Äther-Chloroform (2:1)	Spuren	—	braun
7—8	Äther-Chloroform (1:1)	Spuren	—	braun
9—10	Chloroform	Spuren	—	braun
11—12	Chloroform-Methanol (99:1)	22	—	braun
13—14	Chloroform-Methanol (98:2)	21	—	
15	Chloroform-Methanol (96:4)	126	—	braun-gelb
16—20	Chloroform-Methanol (96:4)	127	225—228	braun-gelb
21	Chloroform-Methanol (92:8)	60	218—222	braun-gelb
22—25	Chloroform-Methanol (92:8)	60	—	braun
26—27	Chloroform-Methanol (84:16)	8	—	
28	Chloroform-Methanol (70:30)	4	—	
29	Chloroform-Methanol (40:60)	2	—	

Aus den Fraktionen 16—21 ist es gelungen, aus wässrigem Methanol eine Substanz vom Schmp.  $229\text{--}231^\circ$ , die mit konzentrierter Schwefelsäure bloß eine schwache Gelbfärbung gibt, zum Auskristallisieren zu bringen; die Substanz weist auch nach lang andauernder saurer Hydrolyse keine *Oberlin-Zeisel*-Reaktion auf. Die Substanz kann mit keiner bisher bekannten, aus Herbstzeitloosepflanzen gewonnenen Substanz, identifiziert werden; sie wird deshalb auch weiterhin als Substanz G-2 bezeichnet (Ausbeute 40 mg).

Gefunden: 65,55% C 7,77% H 4,21% N 9,51% — $\text{OCH}_3$

(Die Analysen wurden, weil zu geringe Materialmengen zur Verfügung standen, bloß einmal durchgeführt).

## II. Isolierung der Substanzen aus den Blättern der *Gloriosa superba*

### a) Neutrale und phenolische Substanzen

2,66 g des neutral-phenolischen Extraktes wurden analog wie sub I chromatographiert. Auch mit dieser Chromatographie ebenso wie mit der Papierchromatographie ist es uns nicht gelungen, den Nachweis von dem Vorhandensein von Colchicin zu erbringen.

Aus den in Äthylacetat schwer löslichen chromatographischen Fraktionen konnte nach vorangegangener Acetylierung die acetylierte Substanz  $\text{E}_1$  vom Schmp.  $194^\circ$  in einer Gesamtmenge von 70 mg isoliert werden.

III. Isolierung der Substanzen aus den Blüten der *Gloriosa superba*

## a) Neutraler Ätherextrakt

Die chromatographische Trennung von 6 g eines neutralen Ätherextraktes ergab bloß 38 mg eines Phytosterol-Gemisches vom Schmp. 138—144°, die aus der Kolonne mit einem Äther-Chloroform-(9: 1)-Gemisch abgeschieden wurden.

## b) Neutrale und phenolische Substanzen

Die Chromatographie auf  $Al_2O_3$  ergab bloß die Substanz I (Lumicolchicin I) vom Schmp. 178—180° und die Substanz B. Die Fraktionen, die mit einem Chloroform-Methanol-(98: 2)-Gemisch und anderen Lösungsmitteln eluiert wurden, waren in Äthylacetat schwer löslich. Mit der Papierchromatographie konnte in diesen Fraktionen die Substanz  $E_1$  (bzw. C) nachgewiesen werden. Die letztgenannte Substanz konnte mit der Papierchromatographie auch nach Acetylierung dieser chromatographischen Fraktionen nachgewiesen werden.

**Zusammenfassung**

Es wurden Extrakte aus Blättern, Blüten und Knollen der *Gloriosa superba* L., indischer Herkunft, papierchromatographisch und mit der auf  $Al_2O_3$  durchgeführten Chromatographie, analysiert.

Aus den Knollen wurden neben Colchicin, N-Formyl-desacetylcolchicin (Substanz B), Demethylcolchicin (Substanz C) und Lumicolchicin, zwei weitere kristallische Substanzen, die vorläufig als Substanz G-1 (Schmp. 160°) und G-2 (basische Substanz vom Schmp. 230°) bezeichnet wurden, isoliert. In den Blättern konnte bloß die Substanz  $E_1$  festgestellt werden.

In den Blüten wurde Lumicolchicin I, die Substanz B und die Substanz  $E_1$  nachgewiesen.

Die Knollen der *Gloriosa superba* L. indischer Herkunft enthalten eine um das Vierfache geringere Colchicinmenge als die Knollen der gleichen in Europa gepflanzten Gattung und eine um das Dreifache geringere Colchicinmenge als die Knollen von *Colchicum autumnale* L.

**Literaturübersicht**

- (1) *W. T. Thiselton*, *Flora Capensis*, Bd. VI, London 1896—1897.
- (2) *J. D. Hooker*, *The Flora of British India*, Bd. VI, London 1894.
- (3) *A. Engler, K. Prantl*, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Bd. II/4, S. 26, Leipzig 1889.
- (4) *H. J. B. Clewer, S. J. Green, F. Tutin*, *J. chem. Soc. (London)* 107, 835 (1915).
- (5) *A. V. Subbaratnam*, *J. sci. Industr. Res.* 11, 446 (1952).
- (6) *A. V. Subbaratnam*, *Pharmazie* 8, 1041 (1953).
- (7) *F. Šantavý*, *Chem. Listy* 42, 177 (1948).
- (8) *F. Šantavý, T. Reichstein*, *Helv. chim. Acta* 33, 1606 (1950).
- (9) *F. Šantavý, Z. Hoščálková, R. Podovínský, H. Potěšilová*, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 19, 1289 (1954).
- (10) *F. Šantavý, J. Bartek*, *Pharmazie* 7, 595 (1952).
- (11) *H. Potěšilová, I. Bartošová, F. Šantavý*, *Ann. pharm. franc.* 12, 616 (1954).
- (12) *J. T. Bryan, W. M. Lauter*, *J. Amer. pharm. Assoc. sci. Edit.* 40, 253 (1951).
- (13) *L. Oberlin*, *C. R. Acad. Sci. Paris* 43, 1199 (1856).
- (14) *S. Zeisel*, (*Mh. Chem.*) 7, 557 (1886).
- (15) *F. Šantavý, Vl. Mačák*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 19, 805 (1954).

- (16) *F. Šantavý, J. Lípová, E. Coufalík*, (Ceskoslov. Farmac.) 1, 239 (1952).  
(17) *J. v. Euvw, A. Lardon, T. Reichstein*, Helv. chim. Acta 27, 1287 spez. S. 1292, Fußn. 2 (1944).  
(18) *T. Reichstein, C. W. Shoppee*, Disc. Faraday Soc. London, Nr. 7 305 (1949).  
(19) *Vl. Mačák, I. Bartošová, F. Šantavý*, Ann. pharm. franc. 12, 555 (1954).  
(20) *V. Delong, I. Havlíková, F. Šantavý*, Ann. pharm. franc. 13, 449 (1955).  
(21) *F. Šantavý*, Helv. chim. Acta 31, 821 (1948).

Anschrift: Prof. Dr. F. Šantavý, Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät der Palacký Universität, Olomouc, Tschechoslowakei.

1598. F. Corcilius

## Über die Inhaltsstoffe der *Senecio Fuchsii* L.

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Dr. G. Klein GmbH Zell am Harmersbach  
(Eingegangen am 2. Februar 1957)

Die zur Familie der Compositen gehörende *Senecio Fuchsii* L., das Fuchskreuzkraut, im Mittelalter als „Heidnisch Wundkraut“ gegen mancherlei Leiden gerühmt, hat sich in den letzten Jahren bei uterinen Blutungen einen guten Ruf als pflanzliches Pharmakon und Hämostypticum verschaffen können.

Nach den Untersuchungen von *Manstein*<sup>1)</sup> kommt dem pflanzlichen Gesamtauszug ein secale-ähnlicher Effekt zu. Der diesen Effekt verursachende Wirkstoff ist jedoch unbekannt. Eine Zeitlang vermutete man, daß dem Alkaloidester Fuchsisenecionin diese hämostyptische Wirkung zukäme, doch konnte *Müller*<sup>2)</sup> den Beweis führen, daß wohl die isolierte Rohbase wirksam ist, man jedoch mit steigendem Reinheitsgrad zu immer unwirksameren Produkten gelangt und der isolierte reine Alkaloidester keine Wirkung mehr aufweist.

*Müller*<sup>2)</sup> konnte die empirische Formel des Fuchsisenecionins zu  $C_{12}H_{21}O_3N$  festlegen, während es uns in eigenen Untersuchungen gelang (*Corcilius*<sup>3)</sup>), den Säureanteil des Alkaloidesters aufzuklären und das Fuchsisenecionin als Dioxypyrrolizidin-Angelicasäureester zu erkennen.

Weitere Inhaltsstoffe sind aus der *Senecio Fuchsii*, außer einer von *Müller*<sup>2)</sup> entdeckten, stickstoffhaltigen Verbindung  $C_9H_{15}O_2N$  nicht bekannt, so daß es uns geboten schien, eine Übersichtsuntersuchung über die Inhaltsstoffe der Pflanze durchzuführen.

In den entsprechenden verwandten *Senecio*arten werden nach *Wehmer*<sup>4)</sup> außer den Alkaloidestern, die sich alle als verschiedene Derivate des Pyrrolizidin erweisen, folgende Inhaltsstoffe angegeben:

1) *B. Manstein*, Zbl. Gynäkol. 75, H. 42 (1953).

2) *A. Müller*, Heil- u. Gewürzpflanzen 1924, H. 1—3.

3) *F. Corcilius*, Planta medica 3, 147 (1955).

4) *C. Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, Jena 1929, G. Fischer-Verlag, S. 1252.