

*IR.-Spektren der beiden Präparate von Isopropylcyclopentan.* PERKIN ELMER Infracord, Substanzen unverdünnt, Schichtdicke 0,025 mm: Banden bei  $\mu$ : 3,13 (schwach), 3,35-3,45 (stark), 3,82 (schw.), 4,25 (schw.), 6,8, 6,9, 7,22, 7,32 (alle stark), 7,59 (mittel), 7,95, 8,40 und 8,57 (alle schwach).

Die *IR.-Spektren der beiden isomeren Cyclopentylpropionsäuren* sind sich wohl ähnlich aber nicht identisch. Die Messungen erfolgten unverdünnt bei einer Schichtdicke von 0,025 mm.

*Gas-Chromatogramme* (Trärgas: Argon). Die gemessenen Substanzen zeigten folgende Retentionszeiten ( $T_r$ ):

a) Isopropylcyclopentan aus Dimethylfulven,  $T_r = 7,5$  Min.; dasselbe aus dem Trienol IIa,  $T_r = 7,4$  Min.

Kolonne: Dinonylphtalat; Temperatur 80°; Gasströmungsgeschwindigkeit 10 ml/19,5 s; Detektorspannung: 1250 Volt; Papiergeschwindigkeit: 228,3 mm/h.

b) 2-Cyclopentylpropionsäure (IVa) aus dem Trienol,  $T_r = 8,7$  Min.; 3-Cyclopentylpropionsäure (VIIa)<sup>3)</sup> aus der Cyclopentanonylpropionsäure,  $T_r = 12,3$  Min.

Kolonne: Polyäthylenglykol 2%; Temperatur 140°; Gasgeschwindigkeit 28,6 ml/min; Detektorspannung 1000 Volt; Papiergeschwindigkeit 380,3 mm/h.

Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire microchimique, Ecole de Chimie, Genève.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Reaktion von Epichlorhydrin mit Cyclopentadienylnatrium wird in etwa 70% Ausbeute ein Produkt erhalten, für welches die Struktur eines 2-Cyclopentadienyl-allylkohols vorgeschlagen wird.

Institut für organische Chemie der Universität Bern

## 161. Orientierende chemische Untersuchung einiger Apocynaceen

### II. Berichtigungen und Nachträge

Glykoside und Aglykone, 236. Mitteilung

von Eva Abisch und T. Reichstein

(14. V. 62)

Vor kurzem wurde über die orientierende chemische Untersuchung einiger Apocynaceen, besonders auf Alkaloide und verschiedene Typen von Glykosiden mit Hilfe von Gruppenreaktionen berichtet<sup>1)</sup>. Herr BISSET machte uns zuerst auf einige vergessene Literaturstellen sowie auf Fehler in der Nomenklatur aufmerksam<sup>2)</sup>, die zusammen mit weiteren aufgefundenen Fehlern zunächst berichtigt werden (vgl. Tab. 1).

Eine Übersicht über die Prüfung von ca. 1100 Pflanzen aus Ost-Australien auf Saponine geben SIMES *et al.*<sup>3)</sup> 2). Die Resultate einer phytochemischen Prüfung von 330 Medizinalpflanzen von Hongkong publizierten ARTHUR & CHEUNG<sup>4)</sup> 2). Kürzlich

1) EVA ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* 43, 1844 (1960).

2) Wir danken Herrn N. G. BISSET, Dep. of Chemistry, Jalan Sultan, Petaling Jaya, Selangor, Malaya, auch hier bestens für seine Angaben.

3) J. J. H. SIMES, J. G. TRACEY, L. J. WEBB & W. J. DUNSTAN, *Bulletin* Nr. 281, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australia (Melbourne 1959).

4) H. R. ARTHUR & H. T. CHEUNG, *J. Pharm. Pharmacol.* 12, 567 (1960).

publizierten WALL *et al.*<sup>5)</sup> die Ergebnisse der Untersuchungen von weiteren 1000 Pflanzen, darunter auch Apocynaceen. BISSET publizierte über Cardenolide in *Thevetia peruviana* (PERS.) K. SCHUM.<sup>6a)</sup> und *Cerbera spec.*<sup>6b)</sup> und veröffentlichte einen Nachtrag<sup>7)</sup> zu seiner früheren Literaturzusammenstellung über Alkaloide aus Apocynaceen, der die Zeit von Mitte 1958 bis Mitte 1961 umfasst, worin ca. 300 Publikationen zitiert sind.

Ferner gaben WILLAMAN & SCHUBERT<sup>8)</sup> eine Literaturzusammenstellung über Alkaloid-führende Pflanzen, darunter 244 Apocynaceen. HOCH<sup>9)</sup> gab eine Zusammenstellung über Cardenolide. Bei der Nomenklatur sind die in Tab. 1 vermerkten Namen zu ändern.

Anschließend haben wir noch vier Pflanzen nachträglich geprüft. Herkunft und Sammeldatum sind aus Tab. 2 ersichtlich. Die chemischen Befunde sind in Tab. 3

Tabelle 1. *Berichtigungen zur verwendeten Nomenklatur*

In früherer Mitteilung <sup>1)</sup> verwendete Bezeichnung	jetzt gültige Nomenklatur	Literatur und Bemerkungen
<i>Amsonia salicifolia</i> PURSH. . . . .	<i>A. tabernaemontana</i> WALT. <sup>2)</sup>	10)
<i>Carissa acokanthera</i> PICH. . . . .	<i>Acokanthera oppositifolia</i> (LAM.) E. L. CODD	11)
<i>Diplorhynchus mossambicensis</i> BENTH. . . . .	<i>D. condylocarpon</i> (M.-ARG.) PICH. <i>var.</i> <i>mossambicensis</i> (BENTH.) DUVIG.	12)
<i>Mandevilla suaveolens</i> LINDL. . . . .	<i>M. laxa</i> (RUIZ <i>et</i> PAVON) WOODS. <sup>2)</sup>	16)
<i>Nerium kotchy</i> BOISS. . . . .	<i>N. indicum</i> MILL. <sup>2)</sup> (= <i>N. odorum</i> SOL.)	17)

<sup>5)</sup> M. E. WALL, J. W. GARVIN, J. J. WILLAMAN, Q. JONES & B. G. SCHUBERT, J. pharm. Sci., früheres J. Amer. Pharm. Ass., Sci. Ed. 50, 1001 (1961).

<sup>6)</sup> N. G. BISSET, a) Annales Bogorienses 4, 145 (1961); b) daselbst 4, 154 (1961).

<sup>7)</sup> N. G. BISSET, Annales Bogoricnses 4, 65-144 (1961).

<sup>8)</sup> J. J. WILLAMAN & B. G. SCHUBERT: «Alkaloid-bearing plants and their contained alkaloids», Techn. Bull. 1234, U. S. Dep. of Agriculture, Washington DC. (1961).

<sup>9)</sup> J. H. HOCH, «A Survey of Cardiac Glycosides and Genins», University of South Carolina Press, Columbia, S. C., USA (1961).

<sup>10)</sup> Von R. E. WOODSON, Ann. Missouri Bot. Garden 15, 406 (1928), als Varietät von *A. tabernaemontana* WALT. aufgefasst. Nach M. PICHON, Ann. pharmac. franç. 12, 788 (1954), lässt sich sogar diese Abgrenzung kaum aufrechterhalten.

<sup>11)</sup> Von M. PICHON, Bull. Jard. Bot. Bruxelles 22, 109 (1952), in *Carissa oppositifolia* (LAM.) PICH. geändert und von E. L. CODD, Bothalia VII, Part 3, 448 (Pretoria 1961), wieder zu *Acokanthera* gestellt als *A. oppositifolia* (LAM.) E. L. CODD.

<sup>12)</sup> Von M. PICHON, Classification des Apocynacées VII, Bull. Mus. Hist. nat. Paris, sér. 2, XIX, 368 (1947), als Synonym bezeichnet. Nach P. DUVIGEAUD, M. L. MARLIER & J. DEWIT, Bull. Soc. Roy. Bot. Belg. 84, 243 (1952), zahlreiche Varietäten<sup>13)</sup>. STAUFFACHER<sup>14)</sup> sowie GOUTAREL *et al.*<sup>15)</sup> haben die Pflanze chemisch untersucht, sie enthält Alkaloide.

<sup>13)</sup> Wir danken Herrn Dr. G. TAYLOR, Royal Botanical Gardens, Kew, auch hier für diese Angabe.

<sup>14)</sup> D. STAUFFACHER, Chimia 15, 322 (1961); Helv. 44, 2006 (1961).

<sup>15)</sup> R. GOUTAREL, X. MONSIEUR & J. LE MEN, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 253, 485 (1961).

<sup>16)</sup> R. E. WOODSON, Ann. Missouri Bot. Gard. 20, 695 (1933).

<sup>17)</sup> Nach Index Kewensis II, 308 (1895) ist *N. kotchy* BOISS. synonym mit *N. odorum* SOL. Die Pflanze wird jetzt als *N. indicum* MILL. bezeichnet, vgl. M. PICHON, Classification des Apocynacées XXV, Mém. Muséum National d'Histoire natur. n. s., sér. B, I (1), 59 (1950).

Tabelle 2. Weitere untersuchte Apocynaceen (Ergänzung zu Tab. 1 der ersten Mitt.<sup>1)</sup>)

Unterfamilie	Art	PICHON Abh. Nr.	Herkunft	Gesammelt	
				im Jahre	von
Plumerioideae	<i>Allamanda blanchetii</i> (A. DC.) (= <i>A. violacea</i> GARDN. et FIELD) <sup>18)</sup>	IX <sup>19)</sup>	Recife, Brasilien	1958	Dr. D'ARDANO DE LIMA <sup>20)</sup>
	<i>Allamanda cathartica</i> L.	IX <sup>19)</sup>	Belém (Para), Brasilien	1961	Dr. L. R. FROES <sup>20)</sup>
Echioideae	<i>Anodendron coriaceum</i> (BL. sub <i>Echite</i> ) MIQ. <sup>21)</sup>	XXV <sup>22)</sup>	Rantjabadak, Java	1956	N. G. BISSET
	<i>Vallis solanacea</i> (ROTH, sub <i>Peltanthera</i> ) O. K. (= <i>V. heynei</i> SPRENG) <sup>23)</sup>	XXV <sup>22)</sup>	Empress Gardens, Poona, Indien	1961	T. S. NAGESH RAO <sup>20)</sup>

zusammengestellt. Darstellung und verwendete Abkürzungen entsprechen genau den Tabellen der früheren Mitteilung<sup>1)</sup>.

Aus den Resultaten folgt, dass die zwei genannten Arten von *Allamanda* in den Samen noch grössere Mengen von Glykosiden enthalten als die früher<sup>1)</sup> geprüfte *A. neriiifolia*. Vermutlich handelt es sich bei allen drei Arten um denselben Typus von Glykosiden, die auf jeden Fall nicht zu den Cardenoliden gehören, und die auch keine 2-Desoxyzucker enthalten. Auf Grund der Farbreaktionen ist es nicht ausgeschlossen, dass sie chemisch den *Plumeria*-Glykosiden<sup>23a)</sup> nahe stehen. *Allamanda* steht nach PICHON zwar in einem anderen Tribus als *Plumeria*, trotzdem spricht nichts dagegen, dass die zwei Gattungen chemisch nahe verwandt sein könnten.

<sup>18)</sup> PICHON<sup>19)</sup> erwähnt *A. blanchetii* A. DC. und *A. violacea* GARDN. et FIELD wie separate Arten. Nach Index Kewensis I, 77 (bis 1885) handelt es sich aber um Synonyme, wobei *A. blanchetii* A. DC. die gültige Bezeichnung ist.

<sup>19)</sup> M. PICHON, Classification des Apocynacées IX, Mém. Muséum National Hist. nat., Paris, n. s. 27 (6), 211 (1948).

<sup>20)</sup> Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel auch hier bestens für die Beschaffung dieses Materials und Herrn Dr. H. HÜRLIMANN für seine Hilfe und seine Angaben betr. Identifikation und Nomenklatur der Pflanzen.

<sup>21)</sup> Die Bestimmung von *Anodendron spec.* ist schwierig. Von Sir GEORGE TAYLOR, Direktor der Royal Botanical Gardens, Kew, erhielten wir auf Anfrage folgenden Bericht (15. 8. 1957): «In reply to your letter of 13th June, Mr. L. L. FORMAN reports on your specimens of *Anodendron* as follows: Bisset No. 752 is *Anodendron paniculatum* (ROXB.) DC., which occurs from India eastwards to Timor. Bisset No. 749 comes closest to *A. coriaceum* (BL.) MIQ. The flowers are smaller and the fruits longer than in a recently published description, but this specimen has the very characteristic white hairs inside the corolla typical for *A. coriaceum* and the leaves are very similar to that species. I would refer Bisset No. 749 to *A. coriaceum*, although when the genus is revised this specimen may prove to belong to a distinct variety or form.»

Wir möchten Herrn FORMAN und Sir GEORGE TAYLOR auch hier bestens für ihre Hilfe danken.

<sup>22)</sup> M. PICHON, Classification des Apocynacées XXV, Mém. Muséum National Hist. nat. Paris, n. s., sér. B 1 (1), 1–143 (1950).

<sup>23)</sup> N. G. BISSET, Annales Bogorienses 2, 193 (1957).

<sup>23a)</sup> Vgl. Fussnote 102 in erster Mitt.<sup>1)</sup>.

Tabelle 3. Klassierung nach PICHON<sup>19)</sup> 22

Unterfamilie	Tribus	Subtribus	Genus	Sectio	Species	Pflanzenteil	Bitterer Geschmack in Extr.	Menge Extr. in mg/g Droge	
							d	a	b
Plumerioideae	Allamandaeae		Allamanda	—	<i>A. blanchetii</i> A. DC.	S	++ <sup>24)</sup>	0,8	112
	Allamandaeae		Allamanda	—	<i>A. cathartica</i> L.	S	++ <sup>24)</sup>	0,7	125
Echitoideae	Nerieae	Beaumontiinae	Vallaris	—	<i>V. solanacea</i> (ROTH) O. K.	S	++++	1,9	34,6
						H	+++	0,9	4,6
	Echysanthereae	Anodendrinae	Anodendron	Micranodendron	<i>A. coriaceum</i> (BL.) MIQ.	St	—	Spur	0,8

*Vallaris solanacea* enthält viel Cardenolide, besonders in den Samen, während in *Anodendron coriaceum* höchstens Spuren nachgewiesen werden konnten. Auch diese Befunde sind mit der Stellung der Pflanzen im natürlichen System nach PICHON verträglich.

Der frühere Befund von KEDDE-positiver Reaktion bei der Rinde von *Pagiantha cerifera* aus Neucaledonien bleibt schwer erklärlich. Herr BISSET schrieb uns (26. Nov. 1961), dass er *P. sphaerocarpa* (= *Ervatamia* s. = *Tabernaemontana* s.) in Bogor nachgeprüft hat. Alkaloid-Teste waren stark positiv, die KEDDE-Reaktion auf Cardenolide negativ.

<sup>24)</sup> Bitterer Geschmack nicht anhaltend.

<sup>25)</sup> Beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung starke Braunfärbung, ähnlich wie bei *Plumeria*-Bitterstoffen, sowie bei *Allamanda neriifolia* HOOK., vgl. erste Mitt.<sup>1)</sup>, Fussnote 73.

<sup>26)</sup> Nach mehrstündigem Stehen ziegelrote Färbung, die tagelang beständig ist. Gleich reagierte *Allamanda neriifolia*, vgl. erste Mitt.<sup>1)</sup>, Fussnote 74.

<sup>27)</sup> Färbt sich beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung dunkelbraun.

<sup>28)</sup> Bei dieser Droge verblieben noch eine wesentliche Menge KEDDE-positiver Stoffe im HCl-unlöslichen Teil des Methanol-Extraktés.

<sup>29)</sup> Der in 1-proz. HCl unlösliche Teil des Methanol-Extraktes gab positive LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion.

<sup>30)</sup> *Allamanda cathartica* enthält nach H. R. ARTHUR, J. Pharm. & Pharmacol. 6, 66 (1954), in den Blättern Triterpene und keine Alkaloide, nach H. R. ARTHUR & W. H. HUI, J. chem. Soc. 1954, 2782, Vitamin C und Ursolsäure. Nach F. E. ANZALDO, J. MARAÑON & S. F. ANCHETA, Philipp. J. Sci. 85, 305 (1956); Chem. Abstr. 53, 10662d (1959), keine Saponine. Nach WALL et al.<sup>5)</sup> in Blättern und Zweigen weder Saponine, Alkaloide noch Flavonoside.

chemische Befunde (Ergänzung zu Tabelle 2 der ersten Mitt.<sup>1)</sup>)

Alkaloide in Extr.			Xanthydrol- probe in Extr.		Reduktions- probe in Extr.	Prüfung auf gebundene normale Zucker in Extr.		KEDDE- Reaktion in Extr.		Färbung mit SbCl <sub>3</sub> in Extr.		LIEBERMANN- BURCHARD- Reaktion in Extr.		Schaumtest in Extr.	Evtl. frühere Befunde bei gleicher oder verwandter Art
a	b	c	a	b	b	a	b	a	b	a	b	a	b	d	
-	-	-	-	-	Spur	/	++ 25)	-	-	blass- braun	gelb- grün→ braun	/	- <sup>26)</sup>	+	Vgl. Fussn. 104 Mitteilung <sup>1)</sup>  30)  31)
-	-	-	-	-	-	/	+++ 25)	-	-	blass- braun	gelb- grün→ braun	/	- <sup>26)</sup>	-	
-	-	-	-	-	-	(+)	+++ 27)	++++ 28)	++++	blass- blau	grau- blau	(+)	(+)	+	
-	-	-	-	-	+	/	+++ 27)	+++ 28)	++++	grau- braun	blau- grau	-	-	-	
-	-	-	-	-	+++	/	+++ 27)	Spur	-	hell- grau- vio- lett	hell- grau- vio- lett	- <sup>29)</sup>	-	+	

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner wurde leider in der ersten Mitt.<sup>1)</sup> vergessen zu vermerken, dass wir zur Beschaffung zahlreicher tropischer Medizinalpflanzen Mittel aus den ARBEITSBESCHAFFUNGSKREDITEN DES BUNDES ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG verwenden konnten, für die auch hier bestens gedankt sei.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

- <sup>31)</sup> BISSET<sup>28)</sup> fand Cardenolide in Samen und Rinde von *Vallisneria spiralis* (= *V. heynei* SPRENG.) und *V. glabra* (L.) O.K.-WALL *et al.*<sup>32)</sup> fanden, dass die Blätter, Früchte und Blüten von *V. spiralis* weder Alkaloide noch Tannine oder Flavone enthalten. Nach JAMWAL *et al.*<sup>33)</sup> zeigen die Glykoside der Blätter von *V. spiralis* keine digitalisartige Wirkung, sind aber toxisch, erregen autonome Muskeln, steigern den arteriellen Blutdruck und wirken auf den Uterus wie Pituitrin. Die Samen von *V. spiralis* werden von Herrn H. KAUFMANN in unserem Institut z. Z. analysiert.
- <sup>32)</sup> M. E. WALL, C. S. FENSKE, J. J. WILLAMAN, D. S. CORRELL, B. G. SCHUBERT & H. S. GENTRY, *J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed.* 44, 438 (1955), und Supplementary Table of Data, U.S. Dept. Agr., Agr. Research Service, Circ. ARS-73-4, 1955.
- <sup>33)</sup> K. S. JAMWAL, K. K. ANAND & I. C. CHOPRA, *J. sci. ind. Res. (India)* 20C, 21-24 (1961).
- <sup>34)</sup> BISSET<sup>28)</sup> fand Cardenolide in Rinde und Blättern von *Anodendron paniculatum* (ROXB.) A. DC. und *A. rubescens* TEIJSM. *et* BINNEND. (wahrscheinlich synonym mit *A. candolleianum* WIGHT). Laut mündlicher Mitteilung von Herrn BISSET sollte es auf p. 201 bei (vi) statt *A. coriaceum* (BL.) MIQ. heißen *A. paniculatum* (ROXB.) A. DC.-Zweige von *Anodendron paniculatum* sind in unserem Labor von J. A. POLONIA, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN untersucht worden; eine Publikation erfolgt demnächst.