

lorsqu'on passe d'env. 20° à - 190°C. J'ignore d'où viennent les limites des fluctuations (- 190° à 50°) de la température indiquées par CRUCHAUD; je ne vois pas non plus un rapport avec les vues de BERTHELOT, qui ont trait à la température (globale) et non pas à des températures *locales*, ni avec les travaux de BOWDEN & JOFFE pour les mêmes raisons.

J'avoue ne pas avoir considéré le «tétrazène» au sujet duquel je ne possède pas de données numériques. La valeur de c_p indiquée par CRUCHAUD, sans indication des sources ou des conditions expérimentales de cette mesure, reste incertaine.

Finalement, je n'ai nullement postulé que la chaleur spécifique soit le seul facteur qui intervienne dans la sensibilité au choc des explosifs solides.

Laboratoires de chimie organique et pharmaceutique
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. CRUCHAUD, *Helv.* 49, 1489 (1966).

174. Die Glykoside der Samen von *Stapelia gigantea* N. E. Br.¹⁾

Glykoside und Aglykone, 275. Mitteilung²⁾

von U. Eppenberger, H. Kaufmann, W. Stöcklin und T. Reichstein

(10. V. 66)

1. Einleitung. – Im Rahmen systematischer chemischer Untersuchungen über Steroide aus Asclepiadaceen interessierte es uns, auch einen Vertreter der Gattung *Stapelia* zu analysieren. Nach WATT & BREYER-BRANDWIJK [2] werden einige Arten dieser Gattung von Eingeborenen Südafrikas für Medizinalzwecke verwendet. Nach ABISCH & REICHSTEIN [3] enthalten die Samen von *Stapelia gigantea* reichlich Glykoside (ca. 9,5%); über weitere chemische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. Wir beschreiben hier eine orientierende Untersuchung der Samen.

2. Beschaffung des Ausgangsmaterials. – 270 g reife trockene Samen von *Stapelia gigantea* N. E. BR. erhielten wir am 4. August 1948 von Pater GERSTNER †, der sie im Tongaland, Mozambique (neben der Fahrpiste), also in der Nähe des *locus classicus* [4] [5], gesammelt hatte³⁾.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation U. EPPENBERGER, Basel 1966.

²⁾ 274. Mitt.: J. v. EUW *et al.* [1].

³⁾ Der leider allzu früh (am 29. Sept. 1949 im Spital zu Lusaka an einer Lungenentzündung) verstorbene Pater Dr. J. GERSTNER war ein ausgezeichneter Kenner der afrikanischen Flora, so dass an der korrekten Bestimmung kaum zu zweifeln ist. Darüber hinaus besass er selten reiche Kenntnisse über eine sehr grosse Zahl der von den Eingeborenen, besonders der südlichen Hälfte Afrikas, verwendeten Medizinalpflanzen. In vieljähriger Arbeit hat er darüber eine umfassende Kartothek angelegt mit sehr genauen und kritischen Angaben über Herkunft, Eingeborennamen und Verwendungszweck usw. Seine Vertrautheit mit den Gewohnheiten der Eingeborenen kam ihm dabei besonders zustatten. Es war seine Absicht, die Sammlung dieser Angaben, die teilweise bereits revidiert waren, als sein Lebenswerk in Buchform zu publizieren. Leider sind alle seine Aufzeichnungen nach seinem plötzlichen Tod verlorengegangen. Dies ist besonders bedauerlich, weil die Kenntnis der alten Tradition vielerorts sogar unter den älteren Eingeborenen bereits verloren ist.

3. Extraktion und Vortrennung der Extrakte. – 222,5 g Samen wurden gemahlen, mit Petroläther entfettet, mit Wasser unter CO_2 geweicht⁴⁾, dann wurde nach früherer Vorschrift [6] mit wässrigem Alkohol von steigendem Alkoholgehalt erschöpfend extrahiert. Die im Vakuum von Alkohol befreiten Auszüge (wässrige Suspension) wurden, ohne Reinigung mit $\text{Pb}(\text{OH})_2$, fraktioniert mit Äther, Chloroform sowie Chloroform-Alkohol-Gemischen ausgeschüttelt. Die mit Sodalösung und Wasser gewaschenen Auszüge lieferten nach Trocknen und Eindampfen die in Tabelle 1 genannten Ausbeuten.

Tabelle 1. *Ausbeuten an rohen Extrakten aus 222,5 g Samen*

Art des Extraktes ⁵⁾	Menge in		KEDDE-Reakt. ⁶⁾ [7]	Xant-hydrol-Reakt. [8] ⁷⁾	Bitterer Geschmack	Farbreakt. mit SbCl_3 [9] ⁸⁾
	g	%				
Pe-Extr. (fettes Öl usw.)	56,63	25,4	—	—	—	±
Ae-Extr. gereinigt ⁹⁾ (Glykoside schw. polar)	8,29	3,72	—	++	—	graubraun
Chf-Extr. (Glykoside mittl. Polarität)	2,08	0,94	—	++	schwach	grau
Chf-Alk-(3:2) (Glykoside stark polar)	2,79	1,25	—	±	schwach	graurot
Total rohe Glykoside	13,16	5,91				

In Übereinstimmung mit früheren Befunden [3] waren Alkaloide und Cardenolide abwesend. Die Hauptmenge des isolierten Materials stellten Esterglykoside dar. Bisher haben wir nur den Äther-Extrakt genauer untersucht, der die am wenigsten polaren Anteile enthielt und der die Hauptmenge der gesamten Glykoside umfasste. Die stärker polaren Anteile (Chf- und Chf-Alk-Extrakte) wurden nur orientierend geprüft, wobei sich zeigte, dass sie prinzipiell ähnliche Stoffe enthalten.

4. Untersuchung des Ätherextraktes. – Dieses Material stellte eine komplizierte Mischung dar. In Papierchromatogrammen war eine Trennung nicht sichtbar, es wurden durchlaufende Streifen erhalten. Etwas besser waren Dünnschichtchromatogramme (z.B. in Fig. 1). Bei Entwicklung mit *p*-Toluolsulfonsäure waren etwa 6 Zonen sichtbar, eine etwas bessere Differenzierung ergab SbCl_3 . Auf eine Trennung dieser Glykoside wurde verzichtet und zunächst eine milde saure Hydrolyse durchgeführt.

⁴⁾ Vorversuche mit je 3,1 g entfettetem Samenpulver hatten gezeigt, dass durch das Weichen im Wasser ein gewisser fermentativer Abbau stattfindet, wobei ein Teil der hochpolaren Anteile, vermutlich durch Abspaltung von D-Glucose, in weniger polare Anteile übergeht. Dieser Anteil war aber relativ gering.

⁵⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel vgl. exp. Teil, Einleitung.

⁶⁾ Dies Reagens gibt mit allen Cardenoliden violette Flecke; bes. für Papierchromatographie brauchbar.

⁷⁾ Dies Reagens gibt im Glas mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden eine rote Färbung.

⁸⁾ Unspezifisches Reagens. Alle 2-Desoxyzucker geben mehr oder weniger starke graublau Färbungen; Färbungen verschiedener Art geben die meisten Polyhydroxysteroiden.

⁹⁾ Gereinigt durch Verteilung zwischen 80-proz. Methanol und Petroläther [10]. Petrolätherlös. Anteil mit Pe-Extr. vereinigt und in obiger Zahl bereits enthalten.

4.1. *Milde saure Hydrolyse.* 7,428 g Ätherextrakt wurden nach früherer Vorschrift [11] durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit 0,05N H_2SO_4 in 50-proz. wässrigem Methanol hydrolysiert¹⁰⁾ und nach Entfernung des Methanols noch $\frac{1}{2}$ Std. erwärmt zur Spaltung entstandener Methylglykoside¹¹⁾. Es wurden insgesamt 6,283 g rohes Genin-gemisch¹²⁾ und 1,26 g roher Zuckersirup erhalten. Beide Teile wurden wie folgt unter-sucht.

4.1.1. *Untersuchung des Zuckers.* Die Hauptmenge (0,92 g) liess sich im Hoch-vakuum destillieren, wobei etwas kohligler Rückstand verblieb. Das Destillat wurde in Papierchromatogrammen (Fig. 7–9) sowie mittels Papierelektrophorese (Fig. 10) untersucht. Dabei wurden Zucker mit Laufstrecken entsprechend Cymarose, Oleandrose, Digitoxose, Canarose (= Arabino-2,6-didesoxyhexose = 2-Desoxy-rhamnose) und Pachybiose¹³⁾ gefunden, sowie ein weiterer (Y), der nicht identifiziert werden konnte¹⁴⁾. Canarose läuft im Papierchromatogramm praktisch gleich wie

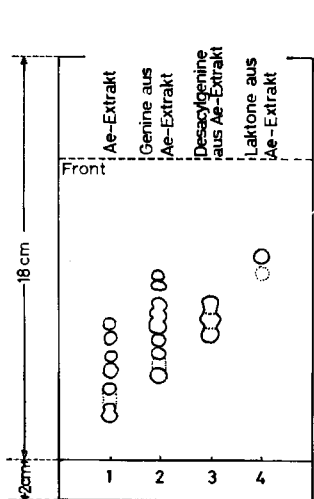


Fig. 1. Dünnschichtchromatographie an SiO_2 -G. Eg-Alk-(9:1) 50 Min. Entw. mit *p*-Toluolsulfonsäure¹⁵⁾.

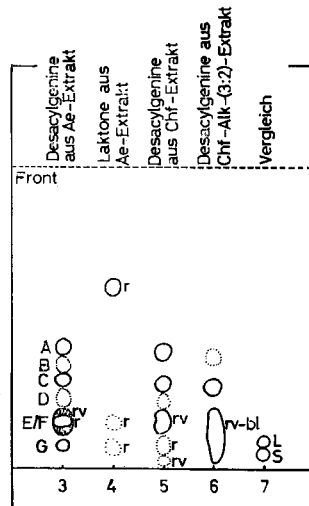


Fig. 2. Dünnschichtchromatographie an SiO_2 -G. Mefo-Cy-(4:1) 60 Min. Entw. mit *p*-Toluolsulfonsäure¹⁵⁾.

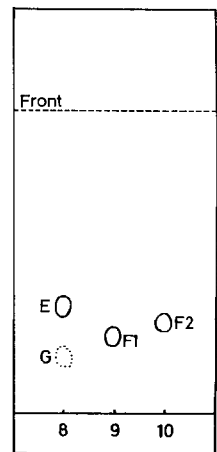


Fig. 3. Dünnschichtchromatographie an SiO_2 -G. Chf-Alk-An-(8:1:2) 40 Min. ¹⁵⁾ 16).

Fig. 1–3 sind Beispiele von Dünnschichtchromatogrammen. Ausführung aufsteigend auf Linien-glas [13]. Bei Entwicklung entstehende Färbungen: gnl = grünlich; r = rot; rv = rotviolett; bl = blau. L = Lineolon, S = Sarcostin zum Vergleich. Eg = Äthylacetat, Mefo = Methylformiat, Cy = Cyclohexan.

¹⁰⁾ Unter den genannten Bedingungen werden nur Glykoside von 2-Desoxyzuckern gespalten.

¹¹⁾ Die Hydrolyse der Methylglykoside war, wie sich nachher zeigte, nicht vollständig.

¹²⁾ Mit Chloroform aus wässriger Lösung ausgeschüttelt.

¹³⁾ Es handelt sich um den Zucker, der früher als 4-Thevetosido-cymarose bezeichnet worden war [12], der aber 3-O-Methyl-6-desoxyallose und nicht Thevetose enthält; vgl. spätere Mitteilung.

¹⁴⁾ Es besteht die Möglichkeit, dass Y ein Methylglykosid war.

¹⁵⁾ Sprühen mit 20% *p*-Toluolsulfonsäure in Alk., dann Erhitzen auf ca. 120°.

¹⁶⁾ Entw. mit $SbCl_5$.

Tabelle 2. Färbungen nach Entwickeln mit $SbCl_3$ [9]

Substanz	im Dünnschichtchromatogramm	im Papierchromatogramm
A	dunkelgrün	blaugrau
B	dunkelgrün	blaugrau
C	orange	rot
D	blaurot	rot
E	violett	orange
F1	rot	braunviolett
F2	orange	kanariengelb
F3	rot	rot
G	rotviolett	farblos
Lineolon	—	blauviolett
Sarcostin	—	violettgrau

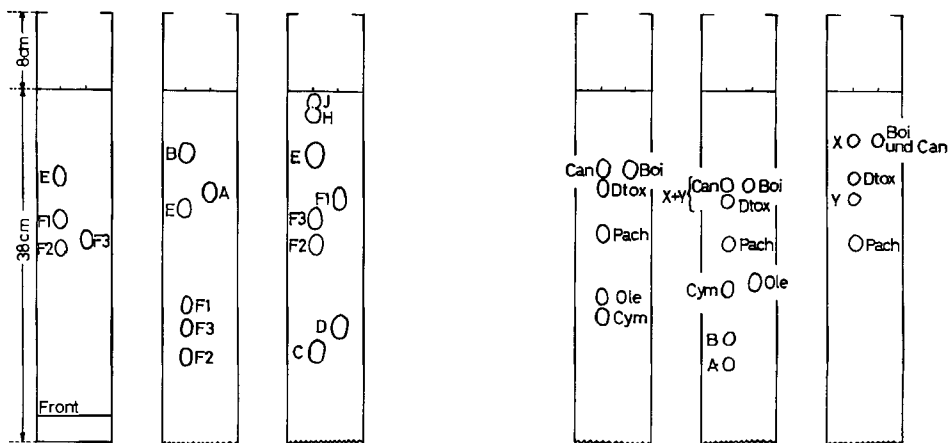


Fig. 4. To-Mek-
(2:1)/W¹⁷⁾
2 Std.¹⁵⁾

Fig. 5. To-Mek-
(4:1)/W¹⁷⁾
4³/₄ Std.¹⁵⁾
Front
abgetropft

Fig. 6. To-Mek-
(4:1)/W¹⁷⁾
3 Std.¹⁵⁾
Front
abgetropft

Fig. 7. To-Bu-
(1:1)/W
20 Std.¹⁸⁾
Front
abgetropft

Fig. 8. To-Bu-
(1:2)/W
16 Std.¹⁸⁾
Front
abgetropft

Fig. 9. To-Mek-
(1:1)/W
48 Std.¹⁸⁾
Front
abgetropft

Fig. 4–9 sind Beispiele von Papierchromatogrammen, schematisiert, aber massgetreu. Ausführung absteigend nach früheren Angaben. Beladung des Papiers WHATMAN Nr. 1 mit genau gewogener Menge Wasser (30% des Trockengewichtes). A = α -Methyl-pachybiopyranosid¹⁹⁾, B = β -Methyl-pachybiopyranosid¹⁹⁾, Boi = Boivinose, Can = Canarose, Cym = Cymarose, Dtox = Digtotoxose, Ole = Oleandrose, Pach = Pachybiose (vgl. Tab. 3), X = vermutl. Canarose, Y = unbekannter Zucker (oder Glykosid). Weitere Abkürzungen vgl. Fig. 10.

¹⁷⁾ Hier Beladung des Papiers mit 40% Wasser; gab bessere Trennung.

¹⁸⁾ Entwickelt mit Vanillin-HClO₄ [14]; dies Reagens gibt mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden graublau Flecke.

¹⁹⁾ Unter der Annahme, dass das am reduzierenden Ende der Pachybiose befindliche Monosaccharid der D-Reihe angehört.

Boivinose (Fig. 7–9), lässt sich von ihr aber im Elektropherogramm (Fig. 10) leicht unterscheiden. Der Zuckersirup enthielt ausserdem noch zwei Stoffe (A und B), die später als die zwei anomeren Methylglykoside der Pachybiose identifiziert werden konnten (s. unten) und von denen auf Grund ihrer guten Löslichkeit in Chloroform ein erheblicher Teil in der Geninfraction gefunden wurde.

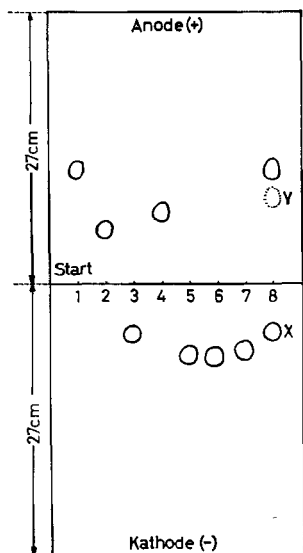


Tabelle 3. Laufstrecken der Zucker im Elektropherogramm

Zucker	Laufstrecke	R _{Digitoxose}
1 = Digitoxose (= D-Ribo-2,6-didesoxyhexose)	+ 11,1	1
2 = D-Arabino-2-desoxy- hexose (2-Desoxy-D-glucose)	+ 5,1	0,48
3 = L-Arabino-2,6-didesoxy- hexose (L-Canarose)	- 4,9	- 0,44
4 = D-Xylo-2,6-didesoxy- hexose (D-Boivinose)	+ 6,8	0,61
5 = D-Cymarose	- 7,3	- 0,70
6 = L-Oleandrose	- 7,2	- 0,69
7 = Pachybiose ¹⁸⁾	- 7,0	- 0,67
8 = Zuckersirup aus Ae-Extrakt		

Fig. 10. Elektropherogramm²⁰⁾ (schematisch, aber massgetreu) der Zucker

Ausführung im Borat-Puffer (pH = 10,4) nach CONSDEN & STANIER [15] auf WHATMAN-Papier Nr. 3, 4¹/₄ Std. bei 1500 V und 50–60 mA. Bei Reinsubstanzen wurden je 0,03–0,04 mg, beim Zuckersirup 0,2 mg aufgetragen. Die verwendete Apparatur erlaubte beidseitige Kühlung des Papiers. Die Entwicklung erfolgte mit Vanillin-HClO₄ [14].

4.1.2. *Untersuchung der Genine*. Dieses Material gab noch positive Xanthhydrolyse-Reaktion, was zum Teil darauf beruht, dass es noch Methylglykoside von 2-Desoxyzuckern enthielt (besonders die Stoffe A und B), die sich mit Chloroform aus Wasser relativ leicht ausschütteln lassen. Auf der Dünnschichtplatte (Nr. 2 in Fig. 1) wurde noch ein ziemlich kompliziertes Bild erhalten. Auf eine Trennung dieses Gemisches (6,28 g) wurde verzichtet und zuerst eine alkalische Hydrolyse vorgenommen, worauf sich 3,842 g Neutralteile (= Desacylgenine), 0,359 g Säuren und 0,038 g Lactone gewinnen liessen. Die letzteren wurden nur chromatographisch geprüft (Nr. 4 in Fig. 1 und 2). Im Vakuum waren die Säuren nicht unzersetzt destillierbar. Nach Papier- und Gas-Chromatogramm (letzteres nach Methylierung mit CH₂N₂) waren weder Benzoesäure noch Zimtsäure darin enthalten; eine weitere Untersuchung erfolgte nicht. Genauer wurden die Desacylgenine geprüft. Wie sich aus Dünnschichtchromatogrammen ergab (Nr. 3 in Fig. 1) waren sie erheblich einfacher zusammengesetzt als das unverseifte Material (Nr. 2 in Fig. 1), aber im besser trennenden System (Fig. 2)

²⁰⁾ Dazu diente eine nach Angaben von Herrn Prof. M. BRENNER, den Herren E. LÜSCHER & W. ARNOLD gebaute Apparatur, die im wesentlichen nach der von FOSTER [16] beschriebenen «enclosed strip» - Methode arbeitet. Die Startlinie wurde von 12 cm auf 27 cm vorverlegt, um den Abstand zur linken Manschette zu vergrössern, vgl. [17].

konnten 7 Flecke (A–G) unterschieden werden. Von diesen erwiesen sich A und B als die oben genannten Zuckerderivate. Wie sich erst nach präparativer Trennung zeigte, war Fleck F aber durch 3 Komponenten (F1, F2, F3) verursacht, die sich besonders in Papierchromatogrammen (Fig. 4, 5, 6) sowie durch die Färbungen mit SbCl_3 (Tab. 2) differenzieren liessen.

4.1.3. *Untersuchung der Desacylgenine.* Bereits bei der Gewinnung dieses Gemisches konnte ein Teil (890 mg, Präp. U1) in Kristallen abgetrennt werden, die in Äther relativ schwer löslich waren. Nach Dünnschichtchromatographie war dieses Kristallisat aber noch ein Gemisch von vier Stoffen (C, E, F und G), die sich durch Kristallisation nicht trennen liessen. Bei einem Versuch zur Trennung durch Verteilungschromatographie ist leider durch einen Unfall die Hauptmenge verlorengegangen²¹⁾. Der Rest dieses Konzentrates wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt, wobei E in Kristallen isoliert wurde. Die verbleibenden amorphen Anteile (2,952 g) konnten durch eine Kombination von mehreren Verfahren schliesslich weitgehend aufgetrennt werden. Dazu bewährten sich Chromatographie an viel feinem SiO_2 nach DUNCAN [18] in mehreren Systemen, Verteilungschromatographie und zuletzt präparative Dünnschicht- und präparative Papierchromatographie. Es konnten dabei die Stoffe A, B, C, D, E, F1 und F2 in chromatographisch reiner oder nahezu reiner Form isoliert werden, wobei aber nur A, B und E kristallisierten. Ausserdem wurden noch binäre Gemische F1/F3 und H/J erhalten, auf deren Trennung verzichtet wurde. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle 4. Wegen der teilweise schwierigen Trennung sind bei der Isolierung oft grosse Verluste aufgetreten; wir geben in Tabelle 4 auch eine rohe Schätzung der in den Samen wirklich vorhandenen Mengen²²⁾. Das einzige in Kristallen isolierte Steroid (E) stellt eine der Hauptkomponenten dar; es ist ein neuer Stoff, den wir Stapelogenin nennen. Über seine Struktur wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

5. Orientierende Prüfung des Chloroform-Extraktes. – Eine Probe (108 mg) dieses Materials wurde einer milden sauren Hydrolyse unterworfen, wobei wieder Zucker (64 mg) und Genine (57 mg) resultierten. Das Zuckergemisch wurde nicht untersucht. Die rohen Genine (57 mg) lieferten nach alkalischer Hydrolyse 28 mg Neutralteile (Desacylgenine), die nach Dünnschichtchromatogramm (Nr. 5 in Fig. 2) vermutlich teilweise dieselben Stoffe enthielten wie die Desacylgenine aus Ae-Extr. Weitere Trennungen erfolgten nicht.

6. Orientierende Prüfung des Chloroform-Alkohol-Extrakts. – Eine Probe (112 mg) des Materials wurde gleich wie bei 5. behandelt und gab 51 mg rohen Zuckersirup (nicht untersucht) sowie 43 mg Geningemisch. Diese lieferten bei alkalischer Verseifung 18 mg Neutralteile (Desacylgenine), die im Dünnschichtchromatogramm (Nr. 6 in Fig. 2) wieder ein ähnliches Bild gaben.

7. Besprechung der aus dem Ätherextrakt nach milder saurer und anschliessend alkalischer Hydrolyse rein oder nahezu rein isolierten Stoffe. – Über die erhaltenen Ausbeuten orientiert Tabelle 4. Es ist dort auch eine ungefähre Schätzung der in den Samen wirklich vorhandenen Menge gegeben.

²¹⁾ Bruch der Säule während der Nacht.

²²⁾ Grobe Schätzung auf Grund der Flecke in Chromatogrammen und dem Gemisch der Rohfraktionen usw.

Tabelle 4. Die aus 222,5 g Samen chromatographisch rein oder nahezu rein isolierten Desacylgenine (inkl. zweier Zuckerderivate)

Stoff und evtl. Identifizierung	Smp. [α] _D	Bewiesene oder vermutete Bruttoformel	Isolierte Menge in mg	Schätzung der in 222,5 g Samen vorhandenen Menge	
				in mg	in %
A = α -Methyl-pachybiopyranosid	129–130° + 94 Me	C ₁₅ H ₂₈ O ₈ (336,37)	188	—	—
B = β -Methyl-pachybiopyranosid	135–137° – 41,4 Me	C ₁₅ H ₂₈ O ₈ (336,37)	12	—	—
C nicht identifiziert	amorph	—	72	150 (?)	0,068
D nicht identifiziert	amorph	—	65	150 (?)	0,068
E = Stapelogenin (neu)	295–300° – 45,7 Me	C ₂₁ H ₃₀ O ₄ ²³⁾ (346)	88	800	0,358
F1 nicht identifiziert	amorph	C ₂₁ H ₂₄ O ₃ ²³⁾ (334) oder C ₂₁ H ₂₈ O ₄ ²³⁾ (344)	25,7	200	0,090
F2 nicht identifiziert	amorph	C ₂₁ H ₃₀ O ₃ ²³⁾ (330)	11	100	0,045
F3 nur als Gemisch mit F1		?			
G nur in Gemisch mit E		?		100 (?)	0,045

Substanz A konnte mit α -Methyl-pachybiopyranosid¹⁹⁾ identifiziert werden, das von K. A. JÄGGI [12] aus *Gongronema taylorii* nach milder saurer Hydrolyse erhalten worden ist. In beiden Fällen handelt es sich um ein Kunstprodukt, dessen Isolierung aber zur Identifizierung des Zuckerbausteins der Pachybiose recht nützlich ist.

Substanz B erwies sich als identisch mit dem anomeren β -Methyl-pachybiopyranosid, das ebenfalls bereits von JÄGGI [12] beschrieben wurde.

Die *Substanzen C und D*, beide amorph, wurden nicht weiter untersucht.

Substanz E = Stapelogenin. Dieser Stoff liess sich im Vakuum unzersetzt sublimieren, zeigte einen sehr hohen Smp. und kristallisierte ausgezeichnet. Trotzdem zeigten alle bisherigen Präparate auf der Dünnschichtplatte neben dem E-Fleck auch noch den G-Fleck. Nach Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie gab sowohl das Material der E-Zone wie dasjenige der G-Zone wieder beide Flecke. Wir glauben, dass sich wenigstens in Lösung ein Gleichgewicht $E \rightleftharpoons G$ einstellt, doch konnte dies nicht mehr eindeutig sichergestellt werden.

Substanz F1. Von diesem amorphen Präparat konnte ein Massenspektrum aufgenommen werden²⁴⁾. Die Spitzen mit grössten m/e -Werten lagen bei 334 und 344. Es besteht natürlich die Möglichkeit, dass ein Gemisch vorlag. Wir glauben aber eher, dass Substanz F1 die Formel C₂₁H₃₀O₅ (362) besitzt und im Massenspektrometer teilweise durch H₂O-Abspaltung in C₂₁H₂₈O₄ (344) und teilweise durch C₂H₄-Abspaltung

²³⁾ Erhalten im Massenspektrum²⁴⁾.

²⁴⁾ Wir danken Herrn Dr. W. VETTER, Physikalaboratorium der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums.

in $C_{19}H_{26}O_5$ (334) übergeht. Ein analoger Zerfall wurde bei Stapelogenin (E) beobachtet. Das chromatographische Verhalten ist schwer zu deuten, da F1 an SiO_2 stärker und im Papierchromatogramm schwächer polar ist als E.

Substanz F2. Auch von diesem amorphen Präparat konnte ein Massenspektrum aufgenommen werden²⁴). Die Spitze mit höchstem m/e - Wert lag bei 330, was der Bruttoformel $C_{21}H_{30}O_3$ entsprechen würde. Es ist aber auch möglich, dass die wahre Formel um eine Molekel H_2O reicher ist, also $C_{21}H_{32}O_4$ entspricht.

Die *weiteren Stoffe F3, H und J* wurden nur in kleiner Menge in Form von Gemischen erhalten und nicht weiter untersucht.

Substanz G bildet sich aus E und ging, soweit aus Chromatogrammen ersichtlich, auch wieder halb in E über.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Ferner dankt der eine von uns (U. E.) dem Fonds für wissenschaftliche Ausbildung (J. R. GEIGY A.G.) für ein Stipendium, das ihm die Durchführung dieser Untersuchungen erlaubte.

Experimenteller Teil

(Numerierung der Abschnitte entsprechend der Numerierung im Theoretischen Teil)

Allgemeine Bemerkungen und Abkürzungen. – Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber ca. $\pm 3^\circ$. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf (oder anderem Lösungsmittel falls vermerkt, Waschen mit W (bei Emulsionen gesättigte Na_2SO_4 -Lösung), Sodalösung und W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum bei $40\text{--}70^\circ$ Badtemperatur. Dchr. [19] an Kieselgel G (0,05–0,20 mm) «MERCK» auf Lincinglas [13]. Präp. Dchr. auf fluoreszierendem Kieselgel HF 254 (10–40 μ) «MERCK» ohne Gipszusatz oder an Kieselgel G mit Zusatz von ca. 0,03% 3-Hydroxy-pyren-5,8,10-trisulfonsaurem Natrium nach TSCHESCHE *et al.* [20]. Präp. Pchr. an WHATMAN Nr. 1 (46 \times 13,5 cm), vgl. [21]. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch noch destilliert, Verhältniszahlen bei Gemischen bedeutet Verhältnis der Volumina.

Es werden die folgenden *Abkürzungen* benützt: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Bc = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Eg = Äthylacetat, Me = Methanol, Mefo = Methylformiat, Mek = Methyläthylketon, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser. ML = eingedampfte Mutterlauge, Pchr. = Papierchromatographie oder Papierchromatogramm(e), Dchr. = Dünnschichtchromatographie oder Dünnschichtchromatogramm(e), entw. = entwickelt, n. u. = nicht untersucht.

3. Extraktion der Samen (ausgeführt am 1. April 1963). – 222,5 g Samen wurden in einer Kaffcemühle gemahlen und 9mal mit je 400 ml Pe entfettet. Die Auszüge lieferten beim Eindampfen 52 g Pe-Extr. (haupts. fettes Öl). Das getrocknete entfettete Samenpulver (170 g) wurde mit 1 l W angehtigt, mit 6 ml To überschichtet und $5\frac{1}{2}$ Tage verschlossen bei 25° unter CO_2 unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen. Dann wurde mit 1 l 96-proz. Alk versetzt, 30 Min. auf 50° erwärmt und durch eine Schicht gewaschenen Kieselgur (Celite 535) abgenutscht und mit 50-proz. Alk. nachgewaschen. Das Pulver wurde noch 8mal mit je 1 l wässrigem Alk von 60 auf 90% Alk-Gehalt steigend je 30 Min. bei 60° extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden im Vakuum auf 500 ml eingecngt. Die verbliebene wässrige Suspension wurde 9mal mit je 500 ml Ae, 5mal mit je 500 ml Chf und 5mal mit je 500 ml Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Die mit W, 2N Sodalösung und Na_2SO_4 -Lösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen die in Tabelle 1 genannten Mengen an rohen Extrakten. Die 13,76 g Ae-Extrakt wurden zur Reinigung noch in 500 ml 80-proz. Me gelöst und 7mal mit je 400 ml Pe ausgeschüttelt (teilweise Emulsionbildung). Die mit 80-proz. Me gewaschenen Pe-Lösungen hinterliessen noch 4,73 g Pe-lösliches Material (n. u.). Die vereinigten Me-Phasen wurden im Vakuum von Me befreit und dann mit Chf-Alk-(1:3) ausgeschüttelt. Die gewaschenen und getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 8,29 g gereinigten Ae-Extrakt.

4. Untersuchung des Ae-Extr. – Vorversuche wurden wie Hauptversuche durchgeführt.

4.1. Milde saure Hydrolyse. – 2,28 g gereinigter Ae-Extr. wurden in 30 ml Me und 30 ml 0,1N H_2SO_4 30 Min. unter Rückfluss gekocht [11]. Dann wurde das Me im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 30 ml W versetzt und noch 30 Min. auf 65° erwärmt. Anschliessend noch 5mal mit 50 ml Chf ausgeschüttelt. Die mit W und Sodalösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge lieferten beim Eindampfen 1,72 g rohe Genine. Die ausgeschüttelte wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden mit frisch gefälltem $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und das Filtrat nach Zusatz von wenig $BaCO_3$ im Vakuum eingedampft; sie lieferten 0,52 g rohen Zuckersirup. Dieser war löslich in Ae und gab bei der Destillation im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 100–120° Badtemperatur 439 mg fast farbloses Destillat. Es verblieb ein geringer kohligler Rückstand.

In gleicher Weise wurden noch 4,95 g gereinigter Ae-Extr. hydrolysiert. Sie lieferten 4,45 g rohes Geningemisch sowie 0,71 g rohen und daraus 455 mg destillierten Zuckersirup. Die Prüfung der Zucker erfolgte in Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen; vgl. theoret. Teil.

4.1.2. Alkalische Hydrolyse der rohen Genine. – a) *Orientierender Vorversuch zur Prüfung auf wasserlösliche und flüchtige Säuren.* 100 mg rohes Geningemisch wurden in N_2 -Atmosphäre mit 3,2 ml 5-proz. KOH in Me 5 Std. unter Rückfluss gekocht, dann wurde mit 3 ml W versetzt und auf 2 ml eingengt. Die wässrige Suspension wurde 8mal mit je 8 ml Chf, dann noch mit Chf-Alk-(2:1)- und Chf-Alk-(3:2)-Gemisch ausgeschüttelt. Die mit wenig W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Anteile gaben beim Eindampfen 46 mg Neutralteile (= Desacylgenine) aus Chf-Auszug. Die Chf-Alk-(2:1)-löslichen Anteile wogen nur 3,2 mg und die Chf-Alk-(3:2)-Anteile nur 2,7 mg. Die verbliebene alkalische Phase und das erste Waschwasser wurden im Vakuum von Chf-Resten befreit, mit H_3PO_4 bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Waschen mit W, Trocknen und Eindampfen gab 28 mg rohes Gemisch von Säuren und Lactonen. Dieses wurde zur Trennung erneut in Ae aufgenommen und 3mal mit je 2 ml 2N Sodalösung und 2mal mit je 2 ml W gewaschen. Trocknen und Eindampfen der Ätherlösung gab 6,4 mg Lactone, aus den Sodalösungen und Waschwassern wurden nach Ansäuern mit Ae 175 mg Säuren erhalten. Die verbliebene H_3PO_4 -saure wässrige Lösung wurde zur Prüfung auf flüchtige Säuren bei 60 Torr und 80° Badtemperatur zum Sirup eingedampft. Das unter guter Kühlung aufgefängene Destillat enthielt nach Titration mit 0,01N NaOH nur Spuren flüchtiger Säuren.

b) *Hauptversuch.* 6,173 g rohes Geningemisch wurde in 2 Portionen gleich behandelt. Auf das Ausschütteln mit Chf-Alk-Gemischen wurde verzichtet und zum Ansäuern an Stelle von H_3PO_4 hier HCl verwendet. Erhalten wurden 3,763 g Neutralstoffe (Desacylgenine) und 546 mg Gemisch von Säuren mit Lactonen. Letzteres lieferte nach Trennung 342 mg Säuren und 32,2 mg Lactone.

Orientierende Prüfung der Säuren. Die 342 mg rohe Säuren wurden an SiO_2 chromatographiert. Die mit Ae eluierten Fraktionen lieferten 198 mg fast farbloses Harz, das im Fchr. im System Alk-W-konz. NH_4OH -(80:16:4) bei Entwicklung mit «MERCK Universalindikator» 3 Flecke zeigte. Durch Vergleich konnte die Anwesenheit von Benzoesäure und Zimtsäure ausgeschlossen werden. Eine Probe wurde mit CH_2N_2 behandelt und anschliessend gas-chromatographisch geprüft. Die Ester von Benzoesäure oder Zimtsäure waren nicht anwesend.

4.1.3. Untersuchung der Desacylgenine. – Schon beim Einengen der alkalischen Verseifungsmischung und bevor noch alles Me ganz entfernt war, fiel ein Teil der Desacylgenine in Kristallen aus. Sie wurden abgenutscht, mit wässrigem Methanol, W und wenig Ae gewaschen. Im ganzen wurden 890 mg Präp. U1 erhalten, das im Dchr. die Flecke C, E, F und G zeigte (Fig. 2). Ein Teil (285 mg) wurde aus An kristallisiert und lieferte 167 mg Präp. U2 in farblosen feinen Nadeln mit Doppel-Smp. 255–260°/296–301°, die im Dchr. immer noch dieselben vier Flecke zeigten.

Trennung von Präp. U1 durch präp. Dünnschichtchromatographie. Vier Glasplatten (20 × 20 cm) wurden manuell mit dem homogenen Brei von je 30 g Kieselgel H «MERCK», 8–10 mg 3-Hydroxypyren-5,8,10-trisulfonsaurem Natrium und 70 ml W gleichmässig beschichtet, 3 Std. bei Zimmertemperatur getrocknet und 1 Std. bei 110° aktiviert. Je 40 mg Substanzgemisch, in möglichst wenig Chf gelöst, wurden pro Platte auf der Startlinie aufgetragen und 40 Min. in gut geschlossenem Gefäss aufsteigend mit Chf-Alk-An-(8:1:2), ca. 100 ml, chromatographiert. Nach Trennung waren die substanzhaltigen Zonen im UV.-Licht als dunkelbraun fluoreszierende 1–1,5 cm breite Streifen auf dem hell leuchtenden Untergrund erkennbar. Sie wurden herausgekratzt und mit Chf-Me-(1:1) eluiert. Erhalten wurden 11,2 mg Substanz C (noch Spuren D und E), 48,7 mg rohes

E, das aus An-Ae 15,6 mg Kristalle vom Smp. 305–310° lieferte, und 8,2 mg Kristallreste vom Smp. 277–285°; ferner wurden aus der G-Zone 12,3 mg amorphes Material erhalten, das aber im Dchr. wieder die Flecke E und G zeigte. Schliesslich fielen noch 58,3 mg Mischfraktionen von (E, F, G) an, die zusammen mit den amorphen Anteilen (U1-ML) verarbeitet wurden.

Die restlichen 605 mg rohes Präp. U1 wurden mit 112 mg Kristallmutterlaugen vereinigt (717 mg) einer Verteilungschromatographie unterworfen, wobei durch einen Unfall 471 mg verloren gingen. Der Rest (242 mg) wurde mit den amorphen Anteilen (U1-ML) verarbeitet.

Trennung des Hauptanteils der Desacylgenine (ML von Präp. U1). Zur Trennung bewährte sich am besten das System von Fig. 2. Das vorhandene Material (total 2,946 g) wurde in 3 Portionen nach DUNCAN [18] chromatographiert. Hierzu diente eine Säule mit 800 g Kieselgel «MERCK» (Korngrösse 0,05–0,2 mm), das in Mefo-Cy-(4:1) suspendiert bei 8–12° eingefüllt wurde. Auch während des Betriebes wurde die Säule durch einen Kühlmantel auf möglichst genau 10° gehalten, um das leichtflüchtige Mefo vor Verdunstung zu bewahren. 1,06 g Material wurden in 20 ml Mefo gelöst, mit 5 ml Cy versetzt, wobei etwas Substanz ausfiel. Die klare Lösung wurde auf die Säule gegeben, der Niederschlag erneut in Mefo gelöst und anschliessend aufgetragen. Mit Hilfe eines automatischen Fraktionensammlers wurden Fraktionen à 45 ml aufgefangen, einzeln im Vakuum bei 40° Badtemperatur eingedampft, gewogen und im Dchr. im System von Fig. 2 geprüft. Fraktionen, die gleiche Substanzen enthielten, wurden vereinigt und soweit als möglich kristallisiert. Über das Ergebnis orientiert Tabelle 5.

Tabelle 5. *Chromatographie von 1,06 g Desacylgenin-Gemisch (ML von Präp. U1) an 800 g SiO₂ nach DUNCAN im System Mefo-Cy-(4:1)*

Fr.-Nr.	Eindampfrückstand		evtl. Kristalle				Weitere Verarbeitung	
	roh		Flecke im Dchr.	Menge in mg	krist. aus	Smp.		Flecke im Dchr.
1–43	176	braunes Harz	—	—	—	—	—	nicht getrennt
44–64	299	gelb. Harz	A	76	Pe	129–130°	A	Endprodukt
65–69	25	gelb. Harz	A, B	—	—	—	—	nicht aufgearbeitet
70–84	34	gelb. Harz	B	12	Pe	135–137°	B	Endprodukt
85–94	17	bräun. Harz	C (E)	—	—	—	—	Endprodukt
95–110	107	weisser Schaum	(C), E	32	An/Ae	262–285°	E, F, G	Vert.-Chrom.
111–130	143	weisser Schaum	E, F	28	An/Ae	305–310°	E, G	Endprod., ML zur Vert.
131–164	74	weisser Schaum	E, F	—	—	—	—	Vert.-Chrom.
Total	975							

In gleicher Weise wurden in 2 Portionen noch die verbleibenden 1,886 g Material getrennt, wofür dieselbe Säule noch zweimal verwendet werden konnte. Erhalten wurden noch 112 mg krist. Substanz A, 32 mg amorphes Genin C, die noch Spuren E enthielten, und 40 mg krist. E, F, G-Gemisch sowie noch 859 mg amorphes E, F, G-Gemisch, das zur Verteilungschromatographie verwendet wurde.

Versuche zur Trennung des C, D, E, F, G-Gemisches durch Verteilungschromatographie. 1,441 g Gemisch wurden der Verteilungschromatographie an 700 g Kieselgur (Hyflo-Supercel)-W-(1:1) [22] unterworfen. Durchmesser der Säule betrug 5 cm, als Fliessmittel diente Be-Bu-(97:3) (für Fr. 1–12) und Be-Bu-(95:5) (für Fr. 13–27). Die ersten vier Fr. lieferten 15 mg amorphes C (nach

Dchr. rein), alle weiteren Fr. waren Gemische von C-G, die letzten enthielten auch noch Spuren H und J.

Versuch zur Trennung des C, D, E, F, G-Gemisches durch Chromatographie nach DUNCAN an SiO₂ mit Chf-Alk-An-(8:1:2). Da das genannte System (vgl. Fig. 3) auf der Platte eine relativ gute Trennung zeigte, wurde ein präparativer Versuch unternommen. 1,080 g Gemisch (C, D, E, F, G) wurden an 645 g SiO₂ nach DUNCAN in diesem System getrennt.

Die Fr. 1-65 (122 mg) zeigten mit SbCl₃ keine Flecke (n. u.).

Die Fr. 66-92 lieferten 40 mg amorphe Subst. C.

Die Fr. 93-103 lieferten 21 mg amorphe Subst. D, die noch Spuren von C enthielt.

Die Fr. 104-210 waren Gemische von E, F und G, die durch Verteilungschromatographie an Cellulose-Wasser mit Be-Mek, vgl. Tabelle 6, getrennt wurden.

Trennung von 217 mg E, F, G, H, J-Gemisch durch Verteilungschromatographie an Cellulose-W mit Be-Mek. 156 g gereinigte Cellulose [22] wurden mit 55 g (= 35%) W imprägniert, mit 500 ml Be-Mek-(4:1) eine Stunde gründlich geschüttelt und dann mit demselben Lösungsmittelgemisch in eine Säule Nr. 1 [22] eingefüllt. 217 mg Gemisch wurden in 5 ml An gelöst, mit 10 g Cellulose vermischt, dann im Vakuum unter Schütteln getrocknet, auf die Säule aufgedrückt und anschliessend mit der Chromatographie begonnen; Resultat vgl. Tabelle 6.

Tabelle 6. *Trennung von 217 mg E, F, G, H, J-Gemisch an Cellulose-W mit Be-Mek*

Fr.-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		eine Fr. mit je 17 ml pro Std.	Menge in mg	Flecke im Pchr.
1-13	Be-Mek-(97:3)	22	—	n. u.
14-29	Be-Mek-(97:3)	14	K ²⁵⁾	n. u.
30-36	Be-Mek-(97:3)	9	F2	Endprodukt
37-39	Be-Mek-(97:3)	4	(F1), F2	nicht getrennt
40-42	Be-Mek-(97:3)	16	F1, F3	präp. Pchr.
43-51	Be-Mek-(95:5)	47	F1, (F3)	nicht getrennt
52-67	Be-Mek-(95:5)	9	F1, (F3), E	nicht getrennt
68-108	Be-Mek-(95:5)	56	E	krist. E, 20,3 mg Smp. 305-310
109-159	Be-Mek-(90:10)	10	—	n. u.

Die Fr. 68-108 gaben aus An-Ae 20,3 mg Präp. UE-1 a vom Smp. 305-310°. Nach Pchr. reines E, hingegen zeigte das Dchr. daneben auch noch schwach den G-Fleck.

Zwei analoge Trennungen mit 197 und 74 mg E, F, G- bzw. E, F-Gemischen lieferten noch 22,5 mg rohe Subst. E (Smp. 295-300° bzw. 278-285°), 21 mg amorphe Substanz F1 und 2 mg Subst. F2. Zur Trennung der noch verbleibenden Gemische diente präp. Pchr. und Dchr.

Präparative Pchr. [21]. Hierzu dienten WHATMAN-Nr. 1-Papierblätter von 13,5 × 46 cm, imprägniert mit 40% W (berechnet auf Trockengewicht des Papiers), Fliessmittel To-Mek-(2:1). Es wurde absteigend 2 Std. chromatographiert, bis die Front den unteren Papierrand erreicht hatte. Nach Trocknung wurden zwei schmale Streifen mit SbCl₃ entwickelt, die entsprechenden Zonen herausgeschnitten und mit Me eluiert. Soweit nötig wurde noch an SiO₂ gereinigt.

Die 16 mg F1-F3-Gemisch (Fr. 40-42 von Tab. 6) lieferten 7,2 mg amorphe reine Subst. F1. In gleicher Weise wurden aus 22 mg eines entsprechenden Gemisches aus analoger Verteilungschromatographie noch 9,1 mg F1 erhalten. Ein weiteres Gemisch (20 mg, enth. F1 (F3) und E) lieferte noch 9,4 mg F1 und 6,1 mg rohes E.

Versuche zur Trennung von E und G durch präp. Dchr. Die ML der E-Kristalle (28 mg der Fr. 68-108 von Tab. 6) wurden mit 43 mg genau gleichem Material aus den zwei weiteren Vertei-

²⁵⁾ K ist eine nicht weiter identifizierte, sonst nicht beobachtete Substanz; sie zeigte braunroten Fleck mit SbCl₃.

lungschromatogrammen vereinigt (71 mg). Dieses Material zeigte jetzt auf dem Dchr. wieder zwei Flecke, entspr. E und G. Dieses Gemisch wurde wie bei Präp. U1 beschrieben durch präp. Dchr. an SiO_2 mit Fluoreszenzindikator im System Chf-Alk-An-(8:1:2) getrennt in 28,9 mg Material der E-Zone sowie 7,2 mg Material der G-Zone. Beide Präparate zeigten aber im Dchr. wieder beide Flecke E und G. Die 28,9 mg Material aus der E-Zone wurden nochmals gleich getrennt. Erhalten wurden jetzt 12,3 mg aus der E-Zone, das wieder beide Flecke zeigte; auch das Material der G-Zone (ca. 3 mg) zeigte wieder beide Flecke. Das Material aus der E-Zone gab aus An-Ae 6,2 mg krist. E, Smp. 305–310°.

5. Orientierende Prüfung des Chf-Extr. – 108 mg Chf-Extrakt wurden genau wie bei 4.1 zuerst mild sauer, anschliessend alkalisch hydrolysiert. Resultate vgl. theoret. Teil.

6. Orientierende Prüfung des Chf-Alk-(2:1)-Extr. – 112 mg Material wurden sauer, dann alkalisch hydrolysiert, vgl. theoret. Teil.

7. Die isolierten Stoffe. – *Substanz A.* Zur Reinigung wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 85–95° Badtemperatur sublimiert. Aus An-Ac farblose Nadeln, Smp. 129–130°; $[\alpha]_D^{26} = +94^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,85$ in Me). Nach Mischprobe, IR.-Spektrum und Laufstrecke im Dchr. und Pchr. identisch mit α -Methyl-pachybiopyranosid aus *Gongronema taylorii*, das von JÄGGI [12] nach milder saurer Hydrolyse erhalten wurde. Trocknung zur Analyse 1 Tag bei 0,01 Torr und 20° über P_2O_5 (kein Gewichtsverlust).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (336,37) Ber. C 53,56 H 8,39 $-\text{OCH}_3$ 27,68% Gef. C 53,68 H 8,28 $-\text{OCH}_3$ 27,54%

Substanz B. Reinigung wie oben, aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 135–137°, $[\alpha]_D^{26} = -41,4^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,65$ in Me). Nach Mischprobe und Laufstrecke im Dchr. und Pchr. identisch mit β -Methyl-pachybiopyranosid aus *Gongronema taylorii*, das von JÄGGI [12] isoliert wurde.

Eine Probe von α -Methyl-pachybiopyranosid (12 mg) wurde einer milden sauren Hydrolyse unterworfen. Der entstandene Zucker zeigte im Pchr. dieselbe Laufstrecke wie die Biose aus *Pachycarpus lineolatus* [23].

Substanzen C und D. Beide farbloses Harz, nur durch Pchr. und Dchr. charakterisiert.

Substanz E = Stapelogenin. Es wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 175–200° sublimiert. Aus An-Ae oder aus wenig Me-An farblose Nadeln, Smp. ca. 295–300° (Zers.), $[\alpha]_D^{26} = -45,7^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 0,236$ in Me)²⁶⁾. Färbung mit 84-proz. H_2SO_4 : citronengelb (1'), orange (2–5'), rot (15'), rotbraun (60') und graubraun nach 24 Std. Trocknung zur Analyse bei 0,01 Torr und 80° gab keinen Gewichtsverlust. UV-, IR.-Spektrum und Derivate vgl. folgende Mitteilung.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Ber. C 72,84 H 8,72 Mol.-Gew. 346,2143
(346,21) Gef. » 73,19 » 8,82 » 346,2160 \pm 0,0020²⁷⁾

Substanz F1, amorphes Glas, Laufstrecken im Pchr. und Dchr. vgl. theoretischer Teil, ebenso Massenspektrum. Färbung mit 80-proz. H_2SO_4 : hellgrün (1'), dunkelgrün (2–5'), grünblau (15'), blau (60') und graublau nach 24 Std.

Substanz F2, amorphes Glas, Laufstrecken im Pchr. und Dchr. vgl. theoret. Teil, ebenso Massenspektrum.

Substanzen F3, H und J wurden nicht rein erhalten. G scheint sich aus E zu bilden und leicht in dieses überzugehen, doch konnte dies nicht mehr eindeutig sichergestellt werden.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Institutes ausgeführt.

SUMMARY

The seeds of *Stapelia gigantea* are very rich in ester glycosides (ca. 5,9%). Mild acid hydrolysis gave a mixture of sugars which, after paper chromatography and electrophoresis, was found to be probably composed of cymarose, oleandrose, digitoxose,

²⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. F. BURKHARDT, Physiklaboratorium der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel, für die Aufnahme dieser Messung. Es diente dazu ein von ihm selbst gebautes photoelektrisches Polarimeter.

²⁷⁾ Nach Massenspektrum, vgl. folgende Mitteilung.

arabino-2,6-dideoxyhexose (= canarose) and pachybiose. The mixture of the raw genins gave after alkaline hydrolysis a mixture of about nine deacyl genins (C, D, E, F1, F2, F3, G, H, J); the acids split off during hydrolysis were not identified. The nine deacyl genins are probably closely related pregnane derivatives. The main component (E), $C_{21}H_{30}O_4$, was obtained in a crystalline state, and was named stapelogenin. Its probable structure is reported in the following publication.

Institut für Organische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1468 (1966).
- [2] J. M. WATT & M. G. BREYER-BRANDWIJK, *The medicinal and poisonous plants of Southern and Eastern Africa*, 2nd ed., E. & S. Livingstone Ltd. Edinburgh and London 1962.
- [3] E. ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2090 (1962).
- [4] N. E. BROWN, *Gard. Chron.* **1877**, v. p. 648/693.
- [5] W. T. THISELTON-DYER, *Flora of Tropical Africa*, Bd. 4, 501, London 1964.
- [6] J. v. EUW, H. HESS, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1821 (1951); P. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951); **35**, 45 (1952).
- [7] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947); I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, *Biochem. J.* **52**, 643 (1952).
- [8] P. BELLET, *Ann. pharmac. franç.* **8**, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid.* **10**, 104 (1952).
- [9] R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **34**, 2278 (1951); D. LAWDAY, *Nature* **170**, 415 (1952).
- [10] A. F. KRASSO, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Pharmac. Acta Helv.* **39**, 168 (1964).
- [11] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949); E. ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 810, 999 (1959).
- [12] Diss. K. JÄGGI, Basel 1963.
- [13] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* **18**, 292 (1962).
- [14] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).
- [15] R. CONSDEN & W. M. STANIER, *Nature* **169**, 783 (1952); D. GROSS, *ibid.* **176**, 362 (1955); J. L. FRAHN & J. A. MILLS, *Chemistry & Ind.* **1956**, 578.
- [16] A. B. FOSTER, *Advances Carbohydrate Chemistry* **12**, 81 (1957).
- [17] H. KAUFMANN, *Helv.* **48**, 769 (1965).
- [18] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
- [19] E. STAHL, *Chemiker-Z.* **82**, 323 (1958); *Angew. Chem.* **73**, 646 (1961), und vom gl. Autor: «Dünnschicht-Chromatographie», Springer-Verlag, Berlin 1962.
- [20] R. TSCHESCHE, G. BIERNOTH & G. WULFE, *J. Chromatogr.* **12**, 342 (1963).
- [21] M. L. LEWBART, W. WEHRLLI, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 517 (1963).
- [22] H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953).
- [23] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).