

## 57. Die Cardenolide und Pregnan-Glykoside der Wurzeln von *Asclepias lilacina* WEIMARCK. I. Isolierungen

Glykoside und Aglykone, 290. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Ludwika Sawlewicz, Ek. Weiss und T. Reichstein

(13. I. 67)

**1. Botanische Angaben.** – *Asclepias lilacina* WEIMARCK<sup>2)</sup> ist eine afrikanische Asclepiadacee, die, soweit uns bekannt, nur in Süd-Rhodesien gefunden wurde, und zwar von WEIMARCK [3], so dass Herbarmaterial bisher nur in Lund und in Stockholm vorhanden sein dürfte. Ende 1957 konnte sie von Herrn Dr. POLE EVANS bei Inyanga, in Süd-Rhodesien, wieder gefunden werden; Standortaufnahme vgl. Fig. 1. Herbarmuster wurden in den Royal Botanical Gardens Kew (Richmond, England) deponiert. Botanisch steht die Pflanze der seltenen *Asclepias swynnertonii* S. MOORE sowie der *Asclepias glaucophylla* SCHLECHTER (= *Gomphocarpus glaucophyllus* SCHLECHTER)<sup>3)</sup> sehr nahe<sup>4)</sup>, so dass Verwechslungen, besonders mit der letztgenannten Art, leicht möglich sind. Wie bei diesen Arten, sterben die oberirdischen Teile jedes Jahr ab und werden aus dem Wurzelstock bei der neuen Vegetationsperiode wieder gebildet. Der frische Milchsaft ist äusserst bitter und die Wurzeln zeigen beim Zerschneiden einen scharf stechenden Geruch.

**2. Beschaffung des Ausgangsmaterials.** – Am 7. Dezember 1957 sammelte Herr Dr. POLE EVANS<sup>5)</sup> im felsigen Hochland (ca. 6000 ft., Granit mit eingesprengtem Dolorit) zwischen Inyanga und Rusape, ca. 16 Meilen südwestlich des Dorfes Inyanga eine grössere Menge Wurzeln, Stengel und Blätter, die baldmöglichst gut getrocknet wurden (die Wurzeln nach Zerschneiden in Scheiben). Das Material erreichte uns am 25. Mai 1959 in ausgezeichnetem Zustand. Herr Dr. POLE EVANS sammelte an demselben Standort gleichzeitig auch Herbarproben, die nach Kew gesandt wurden, wo

<sup>1)</sup> 289. Mitteilung: W. STÖCKLIN [1].

<sup>2)</sup> Nach BULLOCK [2] ist die Gattung *Asclepias* auf die neue Welt beschränkt. Die in der alten Welt lebenden Pflanzen, die bisher zu dieser Gattung gestellt wurden, müssen demnach in Zukunft einen neuen Namen erhalten. Die Gruppe wurde von BULLOCK aber erst zum Teil revidiert.

<sup>3)</sup> Die Wurzeln von *Asclepias glaucophylla* sind kürzlich von NASCIMENTO *et al.* chemisch untersucht worden [4].

<sup>4)</sup> Dr. I. B. POLE EVANS schreibt in einem Brief (24. Dez. 1964): «I now strongly suspect that much of the material collected in Southern Rhodesia and named (even by Kew) as *A. glaucophylla* is none other than *A. lilacina*». Laut Schreiben vom 20. Jan. 1965 konnte er auch Material vom Herbarium Pretoria einsehen. In Chase 6249 waren Herbarproben als *A. glaucophylla* bezeichnet, gesammelt «on the summit of Black Mountain Inn at 4.100 ft., Melsetter District, Southern Rhodesia», die seiner Ansicht nach eindeutig zu *A. lilacina* WEIMARCK zu stellen sind.

<sup>5)</sup> Wir danken Herrn Dr. I. B. POLE EVANS, Umtali, Southern Rhodesia, auch hier bestens für die so sorgfältige Beschaffung dieses Materials sowie für seine zusätzlichen Angaben über die Pflanze (Briefe vom 11. 12. 1957, 17. 3. 1959; 24. 12. 1964; 10. 1. und 20. 1. 1965).

Herr BULLOCK die Bestimmung als *A. lilacina* WEIMARCK bestätigte<sup>6)</sup>). Total standen in Basel zur Verfügung: Probe a: 4,3 kg getrocknete Wurzeln; Probe b: 0,9 kg getrocknete Stengel und Blätter.

Über eine orientierende chemische Prüfung wurde früher berichtet [5]. Danach enthalten die Wurzeln viel Glykoside von 2-Desoxyzuckern, auch die Reaktionen auf Cardenolide waren positiv. Über weitere chemische oder pharmakologische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. Wir beschreiben hier die chemische Analyse der Wurzeln (Probe a).



Fig. 1. Standortaufnahmen von *Asclepias lilacina* WEIMARCK.

Oberes Bild mit Blüten, Inyanga District, Süd-Rhodesien, zwischen Inyanga und Rusape, ca. 6000 Fuss, I. B. POLE EVANS Nr. 5302, 4. Jan. 1960. Unteres Bild am gleichen Ort mit Früchten, am 12. Januar 1961.

<sup>6)</sup> Herrn A. A. BULLOCK, Herbarium, und Sir GEORGE TAYLOR, Direktor der Royal Botanical Gardens Kew, sei auch hier für ihre Hilfe bestens gedankt.

**3. Extraktion und Vortrennung der Extrakte.** – 1 kg getrocknete Wurzeln wurden fein gemahlen, in Wasser geweicht<sup>7)</sup> und nach früherer Vorschrift [6] mit wässrigem Alkohol extrahiert. Nach Reinigung mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  usw. wurde aus wässriger Phase fraktioniert ausgeschüttelt [6]. Es resultierten die in Tabelle 1 genannten Ausbeuten.

Tabelle 1. Ausbeuten an Rohextrakten aus 1 kg getrockneten Wurzeln<sup>8)</sup>

Art des Extraktes	Ausbeute		KEDDE-Reaktion [7] <sup>9)</sup>	Xanthhydrol-Reaktion [8] <sup>10)</sup>	SbCl <sub>3</sub> -Reaktion [9] <sup>11)</sup>	BARTON-Reaktion [10] <sup>12)</sup>	Flecke im Pchr und Dchr <sup>13)</sup> , vgl. Fig. 2–4 und 9
	in g	in %					
Ae roh	62,1	6,2	+	+++	+++	+	S, (L $\alpha'$ ), L $\alpha$ , L $\beta$ , L $\gamma$ , (L $\delta$ ), L $\epsilon$ , L1, L2, L $\zeta$ , L3, LY, LX, L5, L $\eta$ , L4, L6, L7, (L8), (L9), K1, (K2), P1
Chf	70,0	7,0	++	+++	+++	+	(L4, L6, L7), L8, L9 + ca. 5 weitere Stoffe der L-Gruppe, K2, K3, K4, K5, K6
Chf-Alk-(2:1)	2,6	0,26	++	++	+++	+	(K4), K5, K7, K6, (K8), ev. noch Stoffe der L-Gruppe (?) <sup>14)</sup>
Chf-Alk-(3:2)	10,0	1,0	++	$\pm$ <sup>15)</sup>	++	+	(K6), K7, K8, ev. noch Stoffe der L-Gr. (?) <sup>14)</sup>
Total		14,46%					

<sup>7)</sup> Ob dabei Fermentierung eingetreten war, wurde nicht untersucht.

<sup>8)</sup> Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

<sup>9)</sup> Dieses Reagens gibt mit allen Butenoliden violette Flecke; Empfindlichkeit bei Cardenoliden im Pchr ca. 0,01 mg, auf Dchr ähnlich.

<sup>10)</sup> Dieses Reagens gibt mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden (auch wenn sie noch zusätzliche Glucose usw. enthalten) eine deutliche Rotfärbung.

<sup>11)</sup> Es handelt sich um ein unspezifisches Reagens. Im Papierchromatogramm geben alle 2-Desoxyzucker und ihre Glykoside blaugraue Flecke. Fast gleiche Färbung geben Sarcostin (5) und seine Derivate. Färbungen werden auch mit anderen stark hydroxylierten oder ungesättigten Stereoiden erhalten.

<sup>12)</sup>  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{FeCl}_3$ . Dieses Reagens gibt mit den meisten Phenolen intensiv blaue Flecke.

<sup>13)</sup> In Klammern schwache Flecke. Der Nachweis der angegebenen Stoffe gelang zum grossen Teil erst nach vorheriger präparativer Anreicherung. Es bedeuten: S = Sterole (Nachweis mit  $\text{SbCl}_3$  bzw. *p*-Toluolsulfonsäure), L = Lilacinside (KEDDE-negativ, aber mit  $\text{SbCl}_3$  bzw. *p*-Toluolsulfonsäure blaugraue Flecke), K = Cardenolide (violette Flecke mit KEDDE-Reagens), P = Phenole (blaue Flecke mit  $\text{FeCl}_3 + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  nach BARTON *et al.* [10]).

<sup>14)</sup> Auch dieser Extrakt enthielt noch KEDDE-negative Stoffe. Es wurden aber keine präparativen Vortrennungen unternommen und bei den rohen Extrakten liess sich im Pchr keine Auftrennung in einzelne definierte Flecke erreichen.

<sup>15)</sup> Farbfolge: hellbraun  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  braun.



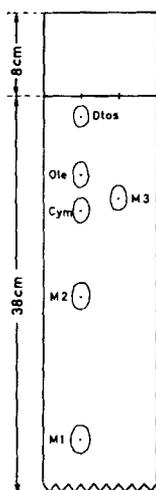


Fig. 12  
To-Bu-  
(4:1)/W  
(33%),  
5 Std.

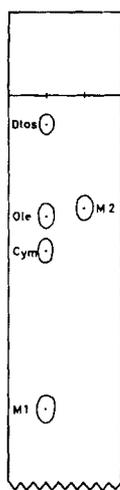


Fig. 13  
To-Mek-  
(1:1)/W  
(33%)  
6 Std.

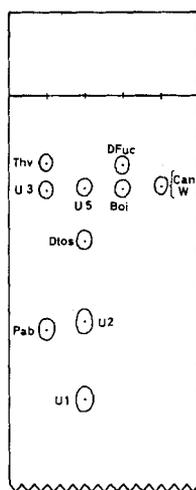


Fig. 14  
To-Bu-  
(4:1)/W  
(33%),  
36 Std.

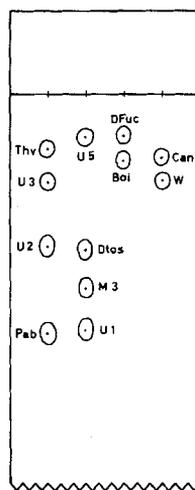


Fig. 15  
To-Mek-  
(1:1)/W  
(33%),  
44 Std.

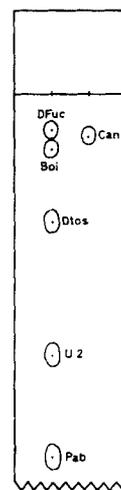


Fig. 16  
Chf-Mek-  
(3:2)/W  
(33%),  
30 Std.

abtropft, wurde das untere Ende der Papiere gezackt zugeschnitten. Entwicklung der Cardenolide mit KEDDE-Reagens [7]<sup>9</sup>), der anderen Glykoside und Genine im Pchr mit  $\text{SbCl}_3$  [9]<sup>14</sup>), wobei sich Sarcostinderivate sowie Glykoside von 2-Desoxyzuckern graublau färben. Entwicklung der Zucker auf Pchr mit Vanillin-Perchlorsäure [12], dabei färben sich 2-Desoxyzucker und ihre Glykoside dunkelblau bis violettblau und U3 sowie Thevetose rotbraun (Empfindlichkeit geringer). Ausführung der Dchr (Fig. 9–11) auf Linienglas [13] an Kieselgel G und Entwicklung durch Sprühen mit 20-proz. *p*-Toluolsulfonsäure in Alk mit anschließendem Erhitzen auf 120°. Die Lilacinoside färben sich dabei blaugrau, ebenso Cymarose, Oleandrose und Digitoxose; M1, M2 und M3 werden graubraun, U1 olivgrün, U2 graubraun, Pachybiose grüngrau und U3 sowie Thevetose gelbocker. Bei Fig. 10 wurde die Platte nach der ersten Entwicklung trocken gelassen und danach noch einmal laufen gelassen.

a = Präp. LS-2 (Acylgenine aus krist. Glykosid-Präp. LS-1); b = Acylgenine aus ML von Präp. LS-1; c = Genine aus ML von Präp. LS-1.

Vergleichsstoffe (in Klammern Färbung mit  $\text{SbCl}_3$ ): Dtg = Digitoxigenin [14] (grauviolett),  $\alpha$ -AD =  $\Delta^{8:14}$ -Anhydrodigitoxigenin [15] (gelbl. grau), Som = Somalin (= Digitoxigenin- $\beta$ -D-cymarosid) [16] (rötl. blaugrau), MBL = Mono-O-benzoyl-lineolon [17] [18] (grauviolett), MG = Metaplexigenin [19] (intensiv blau), Sar = Sarcostin [18] (graublau), DHS = Dihydrosarcostin [18] (ocker), DHL = 20-Dihydrolineolon [17] [18] (dunkel violett), DMG = Desacetyl-metaplexigenin [19] (grünl. gelb, gelbe Fluoreszenz), Tay = Tayloron [18] [20] (gelb, bläulich weisse Fluoreszenz), Ut = Utendin [17] [21] (dunkel braun), Lin = Lineolon [18] (blau  $\rightarrow$  rosa), IDC = Isodesacylcynanchogenin (Isolineolon) [22] (olivgrün), Ram = Ramanon [19] [23] (braun-ocker). Zucker: Cym = Cymarose [24], Ole = Oleandrose [24], Pab = Pachybiose<sup>16</sup>), Dtos = Digitoxose [24], Boi = Boivinoside [24], Can = Canarose [27], DFuc = 2-Desoxyfucose [24], W = Desoxyzucker W aus *Dregea volubilis* (vermutl. neue Biose) [25], Thv = Thevetose [24].

<sup>16</sup>) Dieser Zucker wurde zuerst in amorpher Form aus *Pachycarpus lineolatus* [17] isoliert, später in Kristallen aus *Gongronema taylorii* [20] sowie aus *Dregea volubilis* [25]. Er wurde zunächst als Thevetosidocymarose bezeichnet [17], weil bei energischer saurer Hydrolyse ein Zucker erhalten wurde, der in 3 Systemen gleiche Laufstrecken zeigte wie Thevetose. Inzwischen konnten wir zeigen, dass es sich trotzdem nicht um Thevetose, sondern um 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose [26] handelt. Der Zucker wird daher jetzt als Pachybiose bezeichnet.

Alle vier Extrakte enthielten auch noch merkliche Mengen phenolischer Stoffe und gaben mit  $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [10] eine positive Reaktion. Aus dem Äther-Extrakt liess sich der in erster Linie dafür verantwortliche Stoff (Fleck P1 = *p*-Hydroxyacetophenon) auch krist. isolieren. Auf Dünnschicht- (Dchr) sowie Papierchromatogrammen (Pchr) konnten mit KEDDE-Reagens [7]<sup>9</sup>) insgesamt 8 Cardenolide (K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 und K8) nachgewiesen werden. Von diesen liessen sich K1 durch Isolierung und drei weitere (K2, K3 und K5) durch genauen Vergleich der Laufstrecken im Papierchromatogramm mit bekannten Stoffen identifizieren (Tab. 2). Die Hauptmenge des Materials lag aber in Form KEDDE-negativer Glykoside vor, die wir als Lilacinoside bezeichnen. Sie sind schwer trennbar und ein sicherer Nachweis durch Pchr und Dchr war erst nach präparativen Vortrennungen möglich. Solche Trennungen wurden bisher nur mit den schwach polaren Anteilen (Ae-Extr.) durchgeführt. In diesem Material liessen sich 19 dieser Lilacinoside nachweisen ( $L\alpha'$ ,  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\gamma$ ,  $L\delta$ ,  $L\epsilon$ , L1, L2,  $L\zeta$ , L3, LY, LX, L5,  $L\eta$ , L4, L6, L7, L8 und L9). Für den Nachweis am besten war Papierchromatographie in den Systemen von Fig. 2–4. Für eine erste Orientierung ist auch Dchr geeignet (Fig. 9).

Der Chf-Extrakt enthielt ausser L4, L6, L7, L8 und L9 noch mindestens weitere 5 Stoffe (L10–L14). Da dieses Material aber bisher noch nicht präparativ getrennt wurde, ist eine sichere Aussage unmöglich. Dasselbe gilt in verstärktem Masse für die zwei Chf-Alk-Extrakte, welche die polarsten Stoffe enthielten.

Im Folgenden wird die Untersuchung des Äther-Extraktes beschrieben. Dabei wurde in erster Linie danach getrachtet, Einsicht in den Bau der KEDDE-negativen Stoffe (Lilacinoside) zu erhalten, die sich als Esterglykoside von Pregnanderivaten erwiesen. Dies geschah durch Untersuchung der Spaltstücke nach saurer und alkalischer Hydrolyse. Die grösste Mühe wurde aber aufgewendet, um wenigstens einige dieser schwer trennbaren Stoffe in möglichst einheitlicher Form zu isolieren, was auch teilweise gelang.

**4. Untersuchung des Äther-Extraktes.** – Dieses Material (62,1 g) zeigte relativ schwache KEDDE-Reaktion. Im Papierchromatogramm wurden nur zwei KEDDE-positive Flecke erhalten, mit Laufstrecken wie Uzarigenin (1) [28] und Ascleposid (2) [4]. Die Hauptmenge stellten die Lilacinoside dar. In den Papier- und Dünnschichtchromatogrammen waren mit  $\text{SbCl}_3$  bzw. *p*-Toluolsulfonsäure sehr viele Flecke feststellbar, die sich aber erst nach präparativer Vortrennung eindeutig zuordnen liessen. Eine gewisse Vortrennung liess sich durch direkte Kristallisation erzielen. Aus Aceton-Äther konnten 6,4 g (= ca. 10%) Kristalle = Präp. LS-1 erhalten werden, die aber noch ein Gemisch darstellten. Kristalle und Mutterlaugenrückstände (ca. 55 g) wurden separat weiter untersucht.

4.1. *Untersuchung des Kristallgemisches LS-1.* Dieses Material gab weder mit KEDDE- noch mit BARTON-Reagens [10] Färbungen, wohl aber mit Xanthhydrol-Reagens. Auf Grund der Papierchromatogramme waren die Glykoside (L1), L2, L3, LY, L4, L5, (L6) und (L7) anwesend, wobei auch hier der sichere Nachweis erst nach präparativer Vortrennung gelang.

4.1.1. *Saure Hydrolyse.* Ein Teil vom Präparat LS-1 (4 g) wurde in 4 Portionen einer milden sauren Hydrolyse [28] unterworfen, wobei völlige Spaltung eintrat. Das erhaltene Zuckergemisch zeigte im Papierchromatogramm [29] vier Flecke. Zwei

davon entsprachen Cymarose und Digitoxose. Zwei weitere Flecke (U1 und U2) konnten nicht identifiziert werden und entsprechen vermutlich zwei neuen Biosen. Sie zeigten ähnliche Laufstrecken und Färbungen wie Pachybiose [17] [20] [25]<sup>16)</sup>, waren davon aber eindeutig verschieden. Bei einer dieser Hydrolysen wurde die saure wässrige Zuckerlösung nach Extraktion der Genine ca. 1½ Jahre bei Raumtemperatur aufbewahrt bevor sie aufgearbeitet wurde. Der erhaltene Zuckersirup zeigte im Pchr noch einen weiteren Fleck, U3<sup>17)</sup>. Das Zuckergemisch konnte durch Chromatographie an viel feinem SiO<sub>2</sub> teilweise aufgetrennt werden, wobei sich D-Cymarose, U2 und U3 in Kristallen isolieren liessen. U3 konnte nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Dchr, Pchr und Papierelektrophorese mit 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose [26] identifiziert werden. U2 war ein neues Disaccharid und wurde als Lilacinbiose bezeichnet.

Das Gemisch der rohen Genine gab im Dünnschichtchromatogramm (Fig. 10) vier Flecke und im Papierchromatogramm (Fig. 5–6) fünf Flecke, bestand aber aus mindestens 6 Substanzen (A, B', B, C, D, D'), wobei sich im Dchr B und B', wie auch C und D, kaum trennten, während im Pchr D und D' fast gleich liefen. Es wurde durch Chromatographie an viel feinem Silicagel nach DUNCAN [30] im System von Fig. 10 getrennt, wobei Genin B amorph aber papierchromatographisch nahezu rein, Genin C in Kristallen, wenn auch nicht ganz frei von D, und D nur im Gemisch mit C isoliert werden konnte. Die zwei anderen (A und D') waren nur in sehr kleiner Menge anwesend und wurden nicht rein isoliert. Genin D konnte später durch Hydrolyse des Lilacinosids-Y [31] in reiner Form gewonnen werden.

4.1.2. *Direkte Trennung von Kristallisat LS-1.* Ein weiterer Teil (1,9 g) des Kristallgemisches wurde direkt nach DUNCAN [30] aufgetrennt. Obwohl die einzelnen Lilacinoside auf der Dünnschichtplatte (vgl. Fig. 9) nur geringe Unterschiede in den Laufgeschwindigkeiten zeigen, war das Ergebnis der präparativen Trennung recht befriedigend. Die Lilacinoside 1, 2, 3, Y, 4 und 5 wurden in Kristallen erhalten, davon L1 nur in Spuren. Ferner wurden noch Kristallgemische der Lilacinoside 4 und 7 sowie 6 und 7 erhalten.

4.2. *Untersuchung der Kristallmutterlaugen.* Dieses Material enthält ausser den oben genannten noch mindestens sechs weitere, weniger polare Stoffe ( $\alpha'$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) und fünf mittel bis stark polare Lilacinoside ( $\zeta$ , X,  $\eta$ , 8 und 9), sowie phenolische Anteile<sup>18)</sup>. Ein Teil wurde wieder direkt getrennt und ein weiterer zuerst sauer, dann alkalisch hydrolysiert.

4.2.1. *Hydrolysen.* 10 g der amorphen Mutterlaugenrückstände wurden zunächst einer milden sauren Hydrolyse unterworfen, wobei 7,11 g rohe Genine und 2,31 g rohes Zuckergemisch erhalten wurden. Letzteres gab im Pchr (Fig. 12–16) zunächst 6 Flecke, entsprechend Cymarose, Oleandrose (schwach), Digitoxose, U1, U2 und U5.

<sup>17)</sup> U3 = 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose gibt mit Vanillin-Perchlorsäure [12] einen rotbraunen Fleck und mit *p*-Toluolsulfonsäure einen gelben. Die 2-Desoxyzucker (auch Biosen) geben dabei dunkelblaue bis blauviolette Flecke.

<sup>18)</sup> Es handelt sich vorwiegend um relativ stark saure Phenole (hier besonders um *p*-Hydroxyacetophenon), die sich durch wiederholtes Ausschütteln mit wässriger Sodalösung von den Neutralteilen leicht trennen lassen. Bei der Isolierung wurde von diesem Verhalten teilweise Gebrauch gemacht.

Eine teilweise Trennung gelang auch hier durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$ , wobei reine D-Cymarose und zwei einheitliche krist. Methylglykoside (M1 und M3) erhalten wurden sowie ein drittes Methylglykosid (M2), das aber nur als krist. Gemisch mit M1 isoliert wurde. Es liess sich zeigen (Tab. 4 und [31]), dass M1 ein Derivat der Biose U2 ist, während M2 und M3 sich von der nicht rein isolierten Biose U5 ableiten<sup>19)</sup>. U2 und der später [31] aus Lilacinosid-3 krist. isolierte Zucker U1 waren neue Disaccharide, deren Struktur nur teilweise aufgeklärt wurde [31], und die als Asclepobiose (U1) und als Lilacinobiose (U2) bezeichnet wurden. Auch der bisher nicht in reiner Form isolierte Zucker U5 ist wahrscheinlich ein neues Disaccharid und wird als Digalilobiose bezeichnet.

Die rohen Genine aus den Mutterlaugen zeigten im Pchr (vgl. Fig. 6) im wesentlichen dieselben Flecke wie die Genine aus den Kristallen LS-1 (hauptsächlich B', B, C, D). Zusätzlich war noch ein schwacher Fleck mit Laufstrecke und Färbung wie Metaplexigenin ((7) mit 12-O-Acetylgruppe) [19] vorhanden.

Ein Teil (500 mg) der Genine wurde alkalisch hydrolysiert, wobei 196 mg Neutralstoffe und 153 mg Säuren resultierten. Letztere bestanden nach Gas-Chromatographie zur Hauptsache aus Benzoesäure und ca. 23% Zimtsäure. Die Neutralteile waren nach Pchr (vgl. Fig. 7–8) ein Gemisch, das zur Hauptsache Sarcostin (5) enthielt, daneben waren Lineolon (6), Desacetyl-metaplexigenin (7) und in sehr geringer Menge 5 $\alpha$ -Dihydrosarcostin (8) nachweisbar, sowie eine Reihe schwächer polarer Stoffe, deren Menge aber vermutlich sehr gering war, soweit sich dies ohne präparative Trennung feststellen liess. Eine weitere Menge eines genau gleich bereiteten Neutralteils wurde zunächst acetyliert und hierauf an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert, wobei sich Kristalle isolieren liessen, die aber noch ein Gemisch waren<sup>20)</sup>.

4.2.2. *Direkte Trennung.* Weitere 6 g der Kristallmutterlaugenrückstände wurden sorgfältig an  $\text{SiO}_2$  nach DUNCAN [30] chromatographiert, wobei sich ein Sterolgemisch (S), *p*-Hydroxyacetophenon (P1), Uzarigenin (K1) (1) und die Lilacinoside L2, LY und L3 in Kristallen isolieren liessen. Die Lilacinoside  $L\alpha$  und  $L\beta$  wurden in amorpher aber papierchromatographisch weitgehend reiner Form gewonnen. Auf Grund gas-chromatographischer Prüfung [32] bestand das Sterolgemisch S aus ca. 22% Campesterol, 42% Stigmasterol und 36%  $\beta$ -Sitosterol [33].

In einem zweiten Versuch wurden 20 g Kristallmutterlaugenrückstände zunächst mit Petroläther von der Hauptmenge fettartiger Stoffe, dann durch Ausschütteln mit wässriger Sodalösung von phenolischen Anteilen befreit. Von diesen so erhaltenen neutralen Anteilen (16,5 g) wurden 5,8 g wie oben chromatographiert, worauf sich Uzarigenin, L2, LY, L3 und L5, sowie ein neues Glykosid LX und ein Gemisch von L4 und L7 in Kristallen isolieren liessen. Lilacinosid-X wurde an der Säule zwischen L3 und L5 eluiert, liess sich aber im Dünnschichtchromatogramm nicht von L3 unterscheiden, während es im Pchr (vgl. Fig. 3) langsamer als L3, dagegen praktisch gleich wie L5 lief.

<sup>19)</sup> Nach milder saurer Hydrolyse von Glykosiden von 2-Desoxyzuckern finden sich fast stets gewisse Mengen an Methylglykosiden in den Neutralteilen. Obwohl es sich um Artefakte handelt, sind diese Stoffe zur Isolierung der Zucker recht nützlich.

<sup>20)</sup> Dieser Versuch wurde von Herrn Dr. A. LARDON ausgeführt, um auf Anwesenheit von Utendin zu prüfen. Es liess sich kein Tri-O-acetylutendin nachweisen.

**5. Ergebnisse.** – Tabelle 2 gibt die Ausbeuten an krist. sowie an amorphen aber papierchromatographisch nahezu reinen Stoffen<sup>21)</sup>, ausserdem eine Schätzung<sup>22)</sup> der in den trockenen Wurzeln wirklich enthaltenen Mengen.

Tabelle 2. Ausbeute an kristallisierten oder papierchromatographisch nahezu reinen Stoffen<sup>21)</sup> sowie Schätzung der in den Wurzeln ungefähr enthaltenen Menge<sup>22)</sup>

Substanz	Isoliert aus ca. 250 g Wurzeln <sup>23)</sup>		Schätzung der wirklich vor- handenen Menge in %
	in mg	in %	
S = krist. Sterolgemisch	24	0,01	0,16
P1 = <i>p</i> -Hydroxyacetophenon (krist.)	17	0,007	0,033
Lilacinosid- $\alpha'$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,015
Lilacinosid- $\alpha$ (amorph) <sup>24)</sup>	91	0,036	0,050
Lilacinosid- $\beta$ (amorph) <sup>25)</sup>	105	0,042	0,070
Lilacinosid- $\gamma$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,07
Lilacinosid- $\delta$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,020
Lilacinosid- $\epsilon$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,070
Lilacinosid-1 (krist.)	8	0,003	0,13
Lilacinosid-2 (krist.)	352	0,142	0,373
Lilacinosid- $\zeta$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,13
Lilacinosid-3 (krist.)	517	0,206	0,56
Lilacinosid-Y (krist.)	197	0,079	0,42
Lilacinosid-X (krist.)	37	0,015	0,10
Lilacinosid-5 (krist.)	95	0,038	0,38
Lilacinosid- $\eta$ (amorph)	nicht rein isoliert		0,090
Lilacinosid-4 (krist.)	90	0,036	0,50
Lilacinosid-6 (amorph)	nicht rein isoliert		0,28
Lilacinosid-7 (vermutlich krist.) <sup>26)</sup>	nicht rein isoliert		0,28
Lilacinosid-8 (amorph)	nicht rein isoliert		0,10
Lilacinosid-9 (amorph)	nicht rein isoliert		0,25
K1 = Uzarigenin (1) (krist.)	189	0,076	0,125
K2 = Ascleposid (2)	nicht rein isoliert <sup>27)</sup>		0,165
K3 = Coroglaucigenin (3)	nicht rein isoliert <sup>27)</sup>		0,12
K5 = Frugosid (4)	nicht rein isoliert <sup>27)</sup>		0,20

<sup>21)</sup> Die Lilacinoside, auch die kristallisierten, waren immer noch Gemische. Es handelte sich um Benzoylderivate, die merkliche Mengen analoger Zimtsäurederivate enthielten.

<sup>22)</sup> Die Schätzung auf Grund der Ausbeuten und der Stärke der Flecke in Pchr usw. bezieht sich hauptsächlich auf den Äther-Extrakt, sowie auf diejenigen Substanzen des Chloroform-Extraktes, die auch schon im Äther-Extrakt enthalten waren. Weiter wurde die Menge der papierchromatographisch identifizierten Cardenolide auf Grund der Stärke der Flecke bei Entwicklung mit KEDDE-Reagens geschätzt.

<sup>23)</sup> Isoliert aus 1,96 g krist. Präp. LS-1, 6,0 g Material aus ML von LS-1 und 5,8 g analogem Material nach Vorreinigung mit Petroläther. Dies entspricht zusammen ca.  $\frac{1}{4}$  des ganzen Ae-Extraktes.

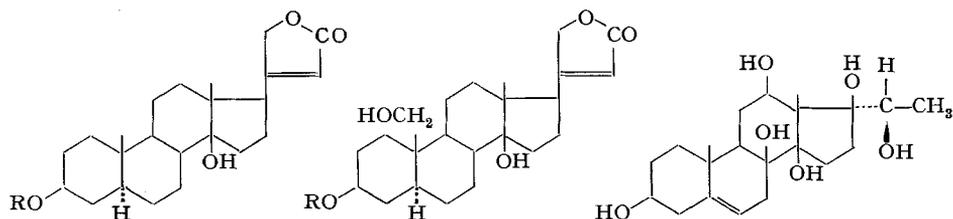
<sup>24)</sup> Ein krist. Präparat (Smp. 141–149°), das im Pchr dieselbe Laufstrecke aufweist und vermutlich mit Lilacinosid- $\alpha$  identisch ist, wurde von JÄGGI [34] aus *Asclepias swynnertonii* isoliert.

<sup>25)</sup> Ein krist. Präparat (Smp. 138–145°), das im Pchr dieselbe Laufstrecke aufweist wie Lilacinosid- $\beta$  und vermutlich mit ihm identisch ist, wurde von JÄGGI [34] aus *Asclepias swynnertonii* isoliert.

<sup>26)</sup> Lilacinosid-7 lag teilweise als krist. Gemisch mit Lilacinosid-4 vor.

<sup>27)</sup> Identifiziert durch Pchr.

Die Eigenschaften und wichtigsten Reaktionen der isolierten Stoffe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Fig. 17 sind die UV.-Spektren von Genin D und von Zimtsäure-methylester als Beispiele je eines reinen Benzoesäure- und Zimtsäure-esters dargestellt; die Fig. 18–24 geben einige IR.-Spektren. Über Versuche zur Konstitutionsermittlung wird in folgender Mitteilung [31] berichtet. Einige der wichtigsten Ergebnisse sind aber bereits in Tabelle 3 eingesetzt und werden hier kurz erläutert.



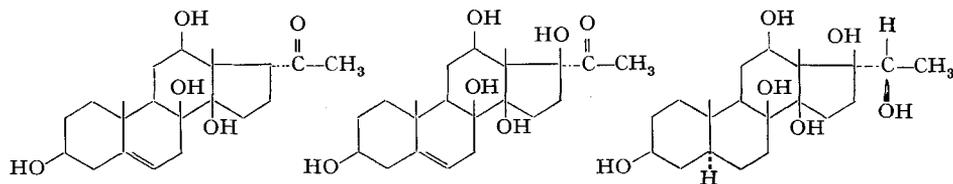
**1** (R = H) Uzarigenin  
F. 230–246°  
[+ 14,0 Alk] [28]

**3** (R = H) Coroglaucigenin  
F. 249–250°,  
[+ 23,0 Me] [40] [41]

**5** Sarcostin  
F. 150/260–263°,  
[+ 67,0 Me] [18]

**2** (R =  $\beta$ -D-6-Desoxyallop-  
yranosyl-Rest) Ascleposid  
F. 248–251°,  
[– 27,2 Me] [4]

**4** (R =  $\beta$ -D-6-Desoxyallop-  
yranosyl-Rest) Frugosid  
F. 160–170/237–242°,  
[– 17,4 80-proz. Me] [41]



**6** Lineolon  
(= Desacetyl-cynanchogenin)  
F. 233–239°,  
[+ 13,0 Me] [18]

**7** Desacetyl-metaplexigenin  
F. 218–223°,  
[+ 42,4 Me] [19] [36] [42]

**8** 5 $\alpha$ -Dihydrosarcostin  
F. 269–272°,  
[+ 51,7 Me] [18]

Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehungen für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln<sup>8)</sup> an. Die Formeln 5–8 sind noch nicht streng bewiesen.

Danach handelt es sich bei den untersuchten Lilacinosiden (vgl. Tab. 3) vorwiegend um Esterglykoside des Sarcostins (5), beim Lilacinosid-Y, vielleicht auch beim Lilacinosid-7, um Derivate des Desacetyl-metaplexigenins (7). Nach milder saurer Hydrolyse (meist Ausführung im Mikromaßstab) ließen sich die Zucker völlig abspalten. Nach Prüfung im Pchr (Fig. 12–16) und Dchr (Fig. 11) enthielten die untersuchten Lilacinoside insgesamt sechs Zucker (Zuordnung vgl. Tab. 3), nämlich Cymarose, Oleandrose, Digitoxose und die drei oben (4.1.1 und 4.2.1) erwähnten, noch nicht identifizierten Zucker U1, U2 und U5, die vermutlich Disaccharide vom Typus der Pachybiose<sup>18)</sup> darstellen, aber nicht mit ihr identisch sind. Als Genine ließen sich Genin B, Genin C und Genin D feststellen (Zuordnung vgl. Tab. 3). Auch Derivate des Lineolons (6) oder seines Isomeren an C-17 und des Dihydrosarcostins (8) müssen im ursprünglichen Gemisch enthalten gewesen sein, doch ließ sich bisher kein reines Glykosid dieser Genine isolieren. Die präparative Isolierung der Genine B und C aus

Tabelle 3. *Eigenschaften der aus Asclepias lilacina in reiner oder nahezu reiner Form isolierten Stoffe und der darin nachgewiesenen Bausteine*

Bezeichnung oder Identifizierung	bekannt	Smp. $[\alpha]_D$ (Gefundene Werte)	Kempf. Reakt. [7] <sup>9</sup>	Xanthyl-drol-Re-akt. [8] <sup>10</sup>	BARTON-Reakt. [10] <sup>12</sup>	Bewiesene oder (in Klammern) vermutliche Bruttoformel	Isolierte (oder pchr nachgewiesene) Spaltstücke nach saurer Hydrolyse [31]	Maxima im UV. in nm (log $\epsilon$ , ber. auf angegebene Formel <sup>28</sup> )
S = Sterolgemisch <sup>29</sup>	+	140–145° [–41,3 Chf]	–	–	–	–	–	190 in Cy (ca. 4,13 bei 190 nm)
P1 = <i>p</i> -Hydroxy-acetophenon [35]	+	108–110° –	–	–	+	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (136,1)	–	199; 220; 278 (4,16) (4,06) (4,20)
K1 = Uzarigenin (1) [28]	+	232–238° [+14,6 Alk]	+	–	–	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> (374,5)	–	217 (4,22)
Lilacinosid- $\alpha$	–	amorph [+79,4 Chf]	–	+	–	(C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> ?) (735)	Genin B <sup>30</sup> Cym	228; 275 <sup>32</sup> (4,13) (3,70)
Lilacinosid- $\beta$ (unrein)	–	amorph –	–	+	–	(C <sub>42</sub> H <sub>54</sub> O <sub>11</sub> ?) (735)	Genin B <sup>30</sup> Ole	225; 275 (4,05) (3,73)
Lilacinosid-1	–	225–230° –	–	+	–	(C <sub>44</sub> H <sub>64</sub> O <sub>14</sub> ?) (817)	Genin C Cym, Ole	225; 275 <sup>31</sup> (4,13) (3,82)
Lilacinosid-2	–	221–225° [+73,1 Chf]	–	+	–	(C <sub>56</sub> H <sub>78</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O) (1057,2)	Genin B Cym, U1	226; 274; 281 <sup>32</sup> (4,25) (3,78) (3,75)
Lilacinosid-3	–	285–288° [+30,2 Chf]	–	+	–	(C <sub>51</sub> H <sub>76</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O) (995,1)	Genin C Cym, U1	230; 274; 281 <sup>33</sup> (4,08) (3,31) (3,27)
Lilacinosid-Y	–	282–287° [+23,0 Chf]	–	+	–	(C <sub>48</sub> H <sub>72</sub> O <sub>17</sub> ) (933,1)	Genin D Cym, U1	230; 274; 280 <sup>33</sup> (4,10) (3,29) (3,26)
Lilacinosid-X (ev. unrein)	–	180–183° [+67,5 Chf]	–	+	–	? (1000?)	Genin B(+C+D) <sup>30</sup> Cym, Dtos, U1	225,5; 274,5 <sup>32</sup> (4,19) (3,78)
Lilacinosid-5	–	265–269° [+27,2 Chf]	–	+	–	(C <sub>51</sub> H <sub>76</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O) (995,1)	Genin C Cym, U2	230; 274; 281 <sup>33</sup> (4,07) (3,20) (3,14)
Lilacinosid-4	–	279–284° [+30,4 Chf]	–	+	–	(C <sub>50</sub> H <sub>74</sub> O <sub>18</sub> + 2H <sub>2</sub> O) (999,1)	Genin C (+D) Dtos, U1 (Cym)	230; 274; 281 <sup>33</sup> (4,11) (3,28) (3,23)

Lilacinosid-6 (als Gemisch 4+6)	–	amorph	–	+	–	?	Genin B (+C) U5 (Cym) (U2) Dtos	–
Lilacinosid-7 (krist. Gemisch 4+7)	–	270–272°	–	+	–	?	Genin C (+D) Cym, U1, U2 Dtos	–
Spaltstücke nach alkalischer Hydrolyse [31]								
«Genin A» (vermutlich Gemisch)	–	amorph	–	–	–	?	Dihydrosarcostin (8) Sarcostin (5) Benzoessäure unbekannte Säure?	226; 275 <sup>32)</sup> (4,16) (3,70)
«Genin B»	–	amorph [+ 88,6 Chf]	–	–	–	C <sub>36</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> (590,7)	Sarcostin (5) Benzoessäure + wenig Zimtsäure	230; 274; 280 <sup>32)</sup> (4,31) (3,77) (3,75)
«Genin C»	–	158–160° [+ 9,0 Chf]	–	–	–	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O (546,6)	Sarcostin (5) Benzoessäure, Essigs.	230,5; 274; 281 <sup>34)</sup> (4,08) (2,98) (2,90)
«Genin D» <sup>35)</sup>	+	265–270°	–	–	–	C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>7</sub> (484,6)	Desacetyl-meta- plexigenin (7) Benzoessäure	–
<p><sup>28)</sup> Benzoessäure-ester zeigen <math>\lambda_{\text{alk}}^{\text{max}}</math> = 230,0 (13500); 273,5 (1030) und 281 (840) nm(<math>\epsilon</math>); bei 276,5 nm fanden wir <math>\epsilon</math> = 880. Zimtsäure-ester zeigen vier Maxima bei 204 (14550); 216,5 (14860); 222 (12590) und 276,5 (20400) nm(<math>\epsilon</math>). Um bei Gemischen den relativen Gehalt zu bestimmen, benützten wir die Höhe der Extinktion bei 230 und bei 276,5 nm.</p> <p><sup>29)</sup> Reines <math>\beta</math>-Siterol zeigt ähnliche Daten, nämlich Smp. 140° und <math>[\alpha]_D = -37^\circ</math> in Chf [33].</p> <p><sup>30)</sup> Das rohe Geningemisch wurde noch alkalisch verseift und zeigte einen Hauptfleck entspr. Sarcostin (5). Lineolon (6) war nicht anwesend, aber spurenweise 3–5 andere, rascher wandernde Stoffe.</p> <p><sup>31)</sup> Nur mit amorphem Material gemessen.</p> <p><sup>32)</sup> Danach sollten ca. 80–85% Benzoyl- und ca. 15–20% Cinnamoyl-Derivat anwesend gewesen sein.</p> <p><sup>33)</sup> Danach sollte das Präparat 94–96% Benzoyl- und ca. 4–6% Cinnamoyl-Derivat enthalten haben.</p> <p><sup>34)</sup> Danach war «Genin C» praktisch frei von Zimtsäure (Gehalt höchstens 0,5%), enthält aber nach Pehr noch ca. 10% Genin D.</p> <p><sup>35)</sup> Ein von F. SCHAUB [36] aus <i>Sarcostemma viminale</i> isoliertes Präparat zeigte Smp. 270–275° und <math>[\alpha]_D^{25} = -40,0^\circ</math> in Me. Es lag 12-O-Benzoyl-desacetyl-metaplexigenin vor.</p>								

Tabelle 4. Eigenschaften der in reiner oder nahezu reiner Form isolierten Zucker und Zuckerderivate sowie zum Vergleich Pachybiose und ihre zwei anomeren Methylglykoside

Bezeichnung oder Identifizierung	bekannt	Smp. $[\alpha]_D$ (Gefund. Werte)	Xanthydrol-Reaktion [8] <sup>10)</sup>	Prüfung auf freie Zucker <sup>36)</sup>	Bewiesene od. (in Klammern) vermutliche Bruttoformel	Spaltstücke nach saurer Hydrolyse	
						mild [31]	energisch [6] [38]
M1	—	194–195° [– 8,4 W]	+	—	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> (336,4)	U2	nicht ausgeführt
M2 (nur als Gemisch mit M1)	—	188–192° —	+	—	(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> )	U5 (U2 + U5)	nicht ausgeführt
M3	—	139–144° [+ 128,8 W]	+	—	(C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> ) (336,4)	U5	Digitalose
Cymarose [39]	+	87–89° [+ 49,8 W]	+	+	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (162,2)		
Asclepobiose <sup>37)</sup> (U1)	—	100–102° [+ 27,8 W]	+	+	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (322,4)		U3 = 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose
Lilacinobiose (U2)	—	182–183° [+ 24,2 W]	+	+	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (322,4)		Thevetose
3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose (U3) [26]	+	113–115° [+ 6,8 W]	—	+	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (178,2)		U3 (unverändert)
Digalilobiose (U5)	—	nicht rein isoliert.			Sollte Digitalose enthalten (vgl. M3)		
Pachybiose <sup>16)</sup> (zum Vergleich)	+	159–161° [– 9,3 W]	+	+	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (322,4)		3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose
(+)-Methylglykosid der Pachybiose [20]	+	130–131° [+ 77,2 Me]	+	—	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> (336,4)	Pachybiose	
(–)-Methylglykosid der Pachybiose [20]	+	136–138° [– 39,3 Me]	+	—	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub> (336,4)	Pachybiose	

M1–M3 sind Methylglykoside, U1–U3 und U5 sind freie Zucker aus *Asclepias lilacina*.

Präp. LS-1 ist oben (vgl. 4.1.1) beschrieben, während Genin D aus Lilacinosid-Y gewonnen werden konnte. Die Struktur dieser drei Genine wird auch in folgender Mitteilung [31] beschrieben.

In Tabelle 3 sind auch vermutliche Bruttoformeln<sup>38)</sup> angegeben. Bei den Lilacinosiden haben sie noch hypothetischen Charakter und gelten ausserdem nur für den Hauptbestandteil (Benzoylderivat) des jeweils genannten Präparates (ohne den Anteil an Zimtsäurederivat zu berücksichtigen). Aus den UV.-Spektren (vgl. letzte

<sup>36)</sup> 0,05 mg Substanz auf Filterpapier mit Anilin-hydrogenphthalat [37] besprüht und ca. 5 Min. auf 110° erwärmt. Freie Zucker geben ocker-braune Flecke; Methylglykoside reagieren praktisch nicht.

<sup>37)</sup> Wurde erst bei der präparativen Hydrolyse von Lilacinosid-3 rein isoliert [31].

<sup>38)</sup> Berechnet auf Grund der Verbrennungswerte und der in Papier- und Dünnschichtchromatogrammen festgestellten Spaltstücke nach milder saurer Hydrolyse. Diese Formeln sind vor allem darum noch unsicher, weil es nicht in allen Fällen möglich war, eindeutig festzustellen, ob ein oder zwei Mol-Äqu. Cymarose usw. entstanden waren und wieviel Kristallwasser das Präparat hatte.

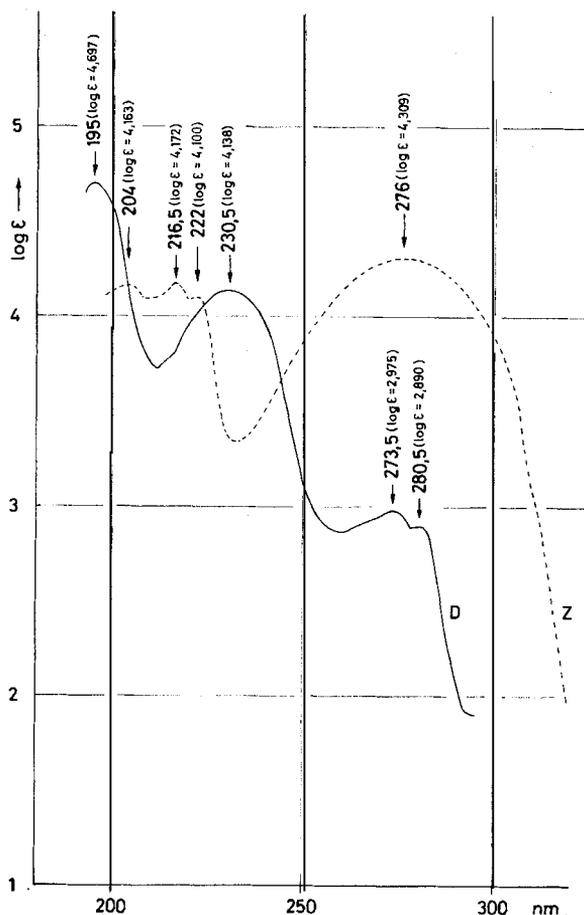


Fig. 17. UV.-Absorptionsspektren in Alkohol<sup>39)</sup>

Kurve D = Genin D = 12-Mono-O-benzoyl-desacetyl-metaplexigenin,  $C_{28}H_{36}O_7$  (484,6), Präp. FS-2, Smp. 270–275°<sup>40)</sup>

Kurve Z = Zimtsäure-methylester,  $C_{10}H_{10}O_2$  (162,2), Smp. 33°.

Kolonie in Tab. 3) ist nämlich ersichtlich, dass jedes der genannten Lilacinoside neben dem als Hauptbestandteil vorliegenden Benzoylderivat noch eine gewisse Menge eines vermutlich isomorph kristallisierenden Cinnamoylderivates enthielt.

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften der nach milder saurer Hydrolyse erhaltenen Zuckerderivate zusammengestellt. Die Isolierung von reiner Asclepobiose (U1) gelang erst bei der Hydrolyse von Lilacinosid-3 [31]. Zum Vergleich sind noch die Daten der verwandten Pachybiose<sup>16)</sup> und ihrer beiden anomeren Methylglykoside aufgeführt.

<sup>39)</sup> Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER, Spektrollabor unseres Instituts, auf einem BECKMAN-Spektrophotometer, Modell DK2.

<sup>40)</sup> Unser Genin D enthielt (ebenso wie Genin C), wie erwähnt, noch Spuren eines Zimtsäurederivats. Hier wird daher das Spektrum eines Präparats (Genin G aus *Sarcostemma viminalis* [36]) wiedergegeben, das mit unserem Präparat identisch war und sich als frei von Zimtsäureester erwies. Wir danken Herrn F. SCHAUB für die Überlassung dieses Spektrums.

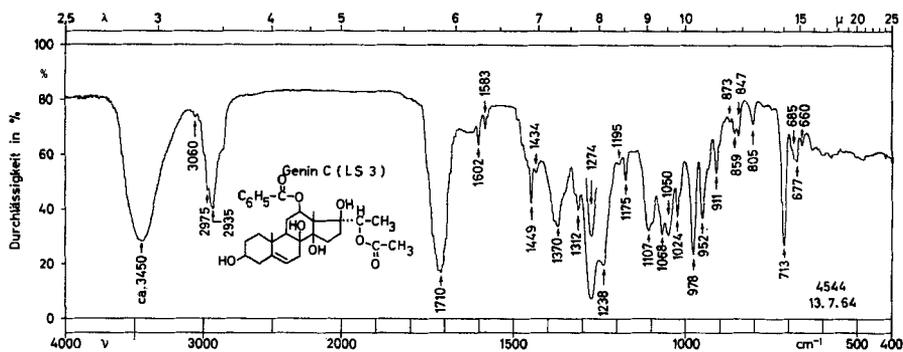


Fig. 18. IR-Spektrum von Genin C = 20-O-Acetyl-12-O-benzoyl-sarcostin, Pröp. LS-3, Smp. 158–160°. 1,05 mg bzw. 0,35 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41)</sup>.

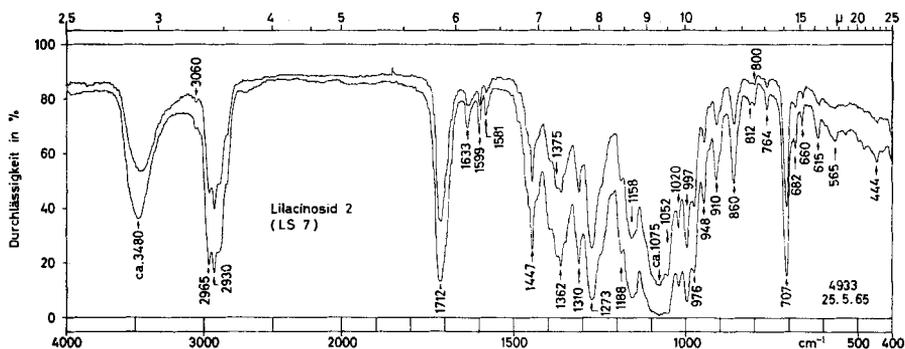


Fig. 19. IR-Spektrum von Lilacinosid-2, Pröp. LS-7, Smp. 205–208°. 2,08 bzw. 0,7 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41)</sup>.

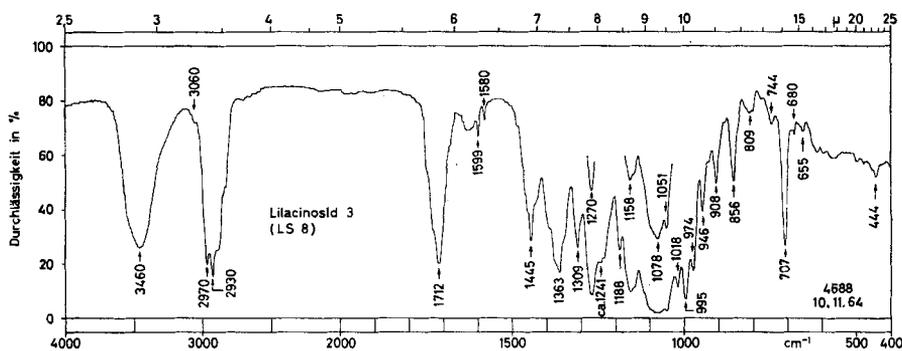


Fig. 20. IR-Spektrum von Lilacinosid-3, Pröp. LS-8, Smp. 283–285°. 1,9 bzw. 0,5 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41)</sup>.

<sup>41)</sup> Aufgenommen von den Herren CH. SENN & K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER Zwei-strahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

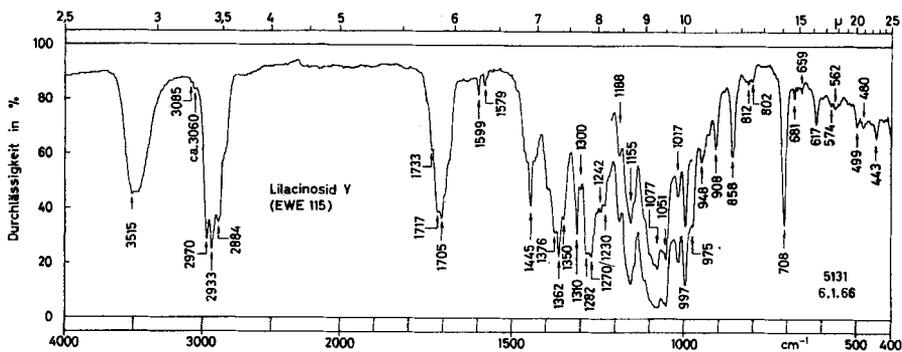


Fig. 21. IR.-Spektrum von Lilacinosid-Y, Präp. EWE-115, Smp. 284–290°. 0,61 sowie 1,22 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41)</sup>.

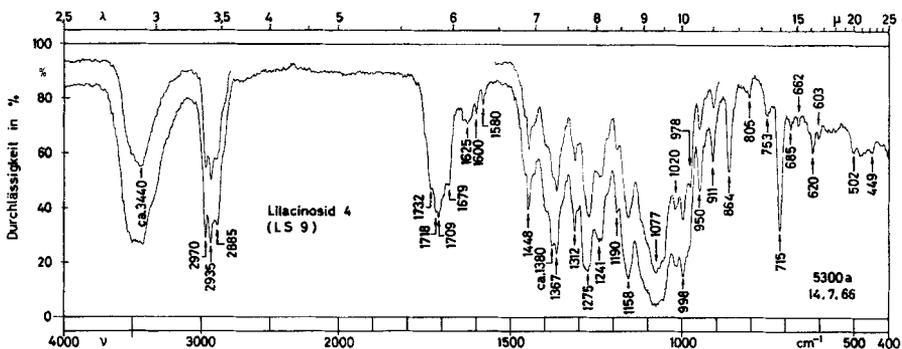


Fig. 22. IR.-Spektrum von Lilacinosid-4, Präp. LS-9, Smp. 279–284°. 0,95 bzw. 1,97 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41) 42)</sup>.

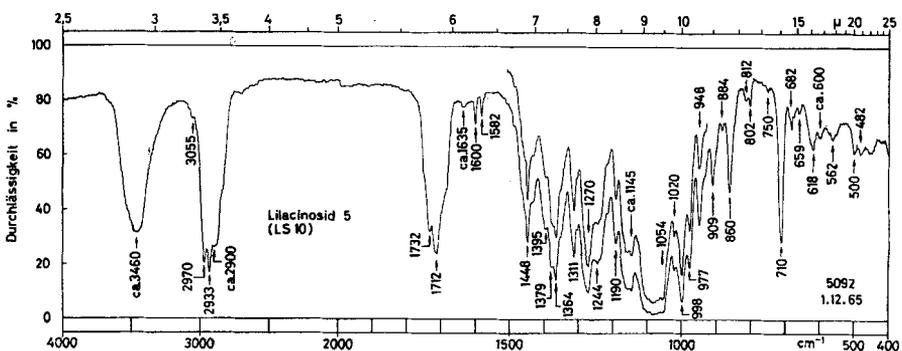


Fig. 23. IR.-Spektrum von Lilacinosid-5, Präp. LS-10, Smp. 265–269°. 1,0 und 1,96 mg fest in ca. 300 mg KBr<sup>41)</sup>.

<sup>42)</sup> Ob die Bande bei ca. 5,96 μ von einer Verunreinigung stammt oder von einer Carbonylgruppe mit H-Brücke, konnte nicht mehr geprüft werden.

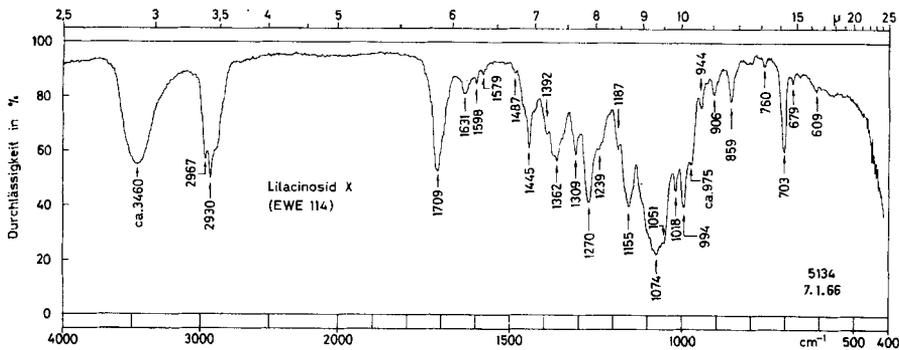


Fig. 24. IR.-Spektrum vom Lilacinosid-X, Präp. EWE-114, Smp. 179–182°. 0,2 mg fest in ca. 200 mg KBr<sup>41)</sup>. Wie oben erwähnt, enthält das Präparat ca. 20% Zimtsäurederivat, das für die kleine Bande bei 6,13  $\mu$  verantwortlich sein dürfte.

**6. Diskussion der Resultate.** – Die Wurzeln von *Asclepias lilacina* sind sehr reich an Glykosiden. Ihre Inhaltsstoffe sind sehr ähnlich zusammengesetzt wie bei den zwei nahe verwandten Arten *A. glaucophylla* SCHLECHTER [4] und *A. swynnertonii* S. MOORE [34]. Alle drei Pflanzen enthalten als Aglykone neben Cardenoliden und phenolischen Stoffen (besonders *p*-Hydroxyacetophenon) vor allem Sarcostinderivate, die von anderen ähnlich gebauten Pregnanderivaten (Lineolon (6) usw.) begleitet sind. Bei den Cardenoliden wurden Uzarigenin (1), Coroglaucigenin (3) und Ascleposid (2) in allen drei Pflanzen gefunden, Frugosid (4) auch in *A. swynnertonii*. Durch ausführlichere Analysen würden sich vermutlich noch andere gemeinsame Cardenolide feststellen lassen.

Sarcostinglykoside sind bisher nicht nur in den drei genannten Pflanzen, sondern auch in verschiedenen anderen Asclepiadaceen gefunden worden [17] [43], meistens in Form komplizierter, schwer trennbarer Gemische von Esterglykosiden. Es ist hier erstmals gelungen, einige Vertreter (die Lilacinoside 1, 2, 3, X, Y, 4 und 5) kristallisiert zu fassen<sup>43)</sup>. Obwohl es sich zeigte, dass diese Präparate nicht völlig einheitlich waren, sondern neben den als Hauptkomponenten vorliegenden Benzoylderivaten noch gewisse Mengen offenbar analog gebauter (und vermutlich isomorpher) Zimtsäureester enthielten, war damit eine gute Grundlage zur Abklärung des Baues dieser Stoffe erreicht. Die Struktur ist aber bisher erst teilweise ermittelt [31].

<sup>43)</sup> Papierchromatographisch einheitliche aber amorphe Esterglykoside des 5 $\alpha$ -Dihydrosarcostins (8) und Taylorons sind erstmals von KNUT A. JÄGGI [20] aus *Gongronema taylorii* (SCHLTR. & RENDLE) BULLOCK erhalten worden. Ein krist. Glykosid, das sich wahrscheinlich von einem Pregnanderivat ableitet aber offenbar keine Estergruppe enthält, ist von PUNYARAJUN [44] aus *Asclepias tuberosa* L. isoliert und als Asttuberosid bezeichnet worden. TSCHESCHE *et al.* [45] isolierten einheitliche, amorphe Glykoside der Kondurangogenine A und C aus der Rinde von *Marsdenia condurango* REICHB. F. Aus demselben Material erhielten auch CELLARIUS & ZECHNER [46] 6 amorphe, nach Dchr reine Glykoside. Krist. Esterglykoside des Drevogenins P [47] sind inzwischen von BHATNAGAR [48] aus *Dregea abyssinica* (HOCHST.) K. SCHUM. isoliert worden. Aus *Asclepias swynnertonii* S. MOORE isolierte KURT JÄGGI [34] krist. Esterglykoside des Sarcostins und Dihydrosarcostins. Krist. und amorphe Esterglykoside, die sich von Lineolon (6) oder Isodesacylcynanchogenin (17-Isolineolon) ableiten, erhielt KAPUR [42] aus *Kanahia laniflora* (FORSK.) R. BR.

Bei den Hauptkomponenten der genannten krist. Lilacinoside handelt es sich um Esterglykoside, die sich vom 20-O-Acetyl-12-O-benzoyl-sarcostin (Genin C) und vom 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (Genin B) ableiten und die, vermutlich in 3-Stellung, einen Oligosaccharidrest glykosidisch gebunden enthalten, der höchst wahrscheinlich aus bis zu drei (ev. teilweise auch vier) Monosacchariden aufgebaut ist. Beim Aufbau dieser Oligosaccharide ist jeweils eine Mol. D-Cymarose oder D-Digitoxose sowie eine Biiose, insbesondere Asclepobiose (U1) oder Lilacinobiose (U2), teilweise auch Digalilobiose (U5) beteiligt, deren Strukturen noch unsicher sind, die aber dem Typ der Pachybiose entsprechen dürften.

Das gemeinsame Vorkommen von Pregnan- und Cardenolid-Glykosiden könnte davon herrühren, dass beide Stoffgruppen biogenetisch gemeinsamen Zwischenprodukten entstammen [49] [50].

Die eine von uns (L. S.) dankt dem FONDS FÜR WISSENSCHAFTLICHE AUSBILDUNG der Firma J. R. GEIGY AG. Basel für ein Stipendium, das ihr die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte. Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit, sowie dem BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT in Bern für einen Beitrag zur Beschaffung des Ausgangsmaterials.

### Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehungsbestimmung wurden 1 Std. bei 60–70° und 0,01 Torr getrocknet. Für Spektren und Analysen wurde 2 Tage bei 740 Torr über  $\text{CaCl}_2$  im Exsikkator getrocknet. Zur Analyse wurde danach noch weiter wie jeweils angegeben bei 0,01 Torr über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Ausschütteln mit Chf-Ae-(1:3) (oder anderem Lösungsmittel, falls vermerkt), Waschen mit 2N HCl, 2N Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im Vakuum bei ca. 60–70° Badtemperatur. Die Adsorptionschromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren [51] an  $\text{SiO}_2$  «MERCK», Korngrösse 0,05–0,2 mm, durchgeführt. Ausführung der KEDDE-Reaktion [7], der Xanthidrol-Reaktion [8], der BARTON-Reaktion [10] und der Dinitrophenylhydrazin-Reaktion [52] nach früherer Literatur.

*Abkürzungen:* AcOH = Eisessig, Ac<sub>2</sub>O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Dchr = Dünnschichtchromatogramm bzw. -chromatographie, Di = Dioxan, Eg = Essigester, Fmd = Formamid, Fr = Fraktion(en), Gem = Gemisch von Chf-Eg-Me-(1:1:1), Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, ML = eingedampfte Mutterlauge, Mmf = Monomethylformamid, Pchr = Papierchromatogramm, Papierchromatographie, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, Pgl = Propylenglykol, Py = Pyridin, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, W = Wasser. Bei Gemischen beziehen sich die Verhältniszahlen immer auf Volumina.

**1. Extraktion der Wurzeln und Vortrennung der Extrakte [6].**—1 kg getrocknete, feingemahlene Wurzeln wurde mit 3,75 l W vermischt, mit 20 ml To versetzt und unter  $\text{CO}_2$  verschlossen 29 Std. bei 30° stengelassen. Dann wurden 3,75 l Alk zugegeben und die Mischung 30 Min. auf 60° unter öfterem Umschütteln erwärmt, dann wurde abkühlen gelassen und durch Kieselgur (Celite 535) abgenutscht. Ebenso wurde weiter mit wässrigem Alk von steigender Konzentration (60%, 70%, 80%, 85%, 3mal 95%) bei 40–45° extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Bad von 55° im Vakuum auf ca. 200 ml eingengt. Das Konzentrat wurde mit 2 l 50-proz. Alk versetzt und mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  aus 1 kg  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gereinigt. Dann wurde durch Kieselgur (Hyflo-Super-Cel) filtriert, mit 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf ca. pH = 5 gestellt und im Vakuum teilweise vom Alkohol befreit. Die verbliebene Suspension wurde nochmals durch «Hyflo» filtriert, im Vakuum auf 400 ml eingengt und 6mal mit 800 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 ml 2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 2mal mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft.

Anschliessend wurde versucht, den wässrigen Extrakt mit Chf zu extrahieren; dabei entstanden starke Emulsionen, die sich nicht trennten. Deshalb wurde zuerst mit 6mal 800 ml Chf-Alk-(2:1) wie oben ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden im Vakuum eingedampft, mit ca. 200 ml W versetzt und mit 6mal 400 ml reinem Chf extrahiert. Die wässrigen Phasen wurden danach weiter 4mal mit 400 ml Chf-Alk-(2:1) und 4mal mit 400 ml Chf-Alk-(3:2) wie oben ausgeschüttelt. Ausbeuten s. Tabelle 1.

**2. Untersuchung des Äther-Extrakts.** – 2.1. *Kristallisation.* 62,1 g roher Ae-Extrakt ergaben aus An-Ae 6,4 g Kristalle (Präp. LS-1). Nach Umkristallisation grobe Körner vom Smp. 275–278° (Zers.); KEDDE-Reaktion negativ; Xanthhydrol-Reaktion positiv. Nach Pchr im System von Fig. 2–3, bzw. Dchr im System von Fig. 9, Gemisch von ca. 8 Substanzen.

2.1.1. *Milde saure Hydrolyse von krist. Präparat LS-1.* 1 g Präp. LS-1 wurde in 75 ml Me gelöst, mit 75 ml 0,1 N  $H_2SO_4$  versetzt und 60 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurden 75 ml W zugegeben, das Me im Vakuum abgedampft und die wässrige Lösung 1 Std. auf 65° erwärmt. Dann wurde die wässrige Lösung im Vakuum auf ca. 10 ml eingengt und 3mal mit 30 ml Chf extrahiert. Die Chf-Auszüge wurden einmal mit 5 ml W, einmal mit 5 ml 2 N  $NaCO_3$  und 2mal mit 5 ml W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es wurden 590 mg rohes Genin-Gemisch erhalten (Präp. LS-2), das im Pchr (Fig. 5–6) 5 Flecke und im Dchr (Fig. 10) 4 Flecke zeigte.

Die saure wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden vereinigt, im Vakuum von Chf-Resten befreit, mit frisch vorbereitetem  $BaCO_3$  neutralisiert und durch ein mit  $BaCO_3$  gedichtetes Filter filtriert. Das Filtrat wurde nach Zusatz von wenig  $BaCO_3$  im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Me aufgenommen, filtriert und wieder eingedampft, wobei ca. 450 mg roher Zucker erhalten wurden. Das Material zeigte im Pchr in den Systemen von Fig. 12–15 vier Flecke mit Laufstrecken entsprechend Cymarose, Digitoxose und zwei unbekanntnen Zuckern, die zwischen Digitoxose und Diginose liefen und als U1 und U2 bezeichnet wurden.

*Trennung des Genin-Gemisches aus Präp. LS-1.* 585 mg rohes Gemisch (Präp. LS-2) wurden nach DUNCAN [30] an 300 g Kieselgel mit Eg-Cy-(2:1) als Laufmittel chromatographiert (vgl. Tab. 5). Pro Fr 23 ml in 40 Min.

Tabelle 5. *Chromatographie von 585 mg Präp. LS-2 an 300 g Kieselgel*

Fr-Nr.	Eindampfrückstand		
	Menge in mg	Flecke im Dchr bzw. Pchr	Kristalle
1–30	–		–
31–35	2	A	–
36–41	22	A, B	–
42–55	148	B, (B')	–
56–59	43	B, B', D	–
60–84	286	C, D	193 mg krist. C, (D)
85–89	11	C, D'	–
90–108	8	D'	–
Total	520 mg		

Einzig die Fr 60–84 kristallisierten und lieferten aus Be-Pe 193 mg Nadeln in Drusen vom Smp. 158–160°; nach Dchr (Fig. 10) einheitlich, jedoch nach Pchr (Fig. 6) hauptsächlich C mit wenig D.

*Trennung der Zucker aus Präp. LS-1.* Bei einem Hydrolysenansatz von 2 g LS-1 war die saure wässrige Zuckerlösung (nach Extraktion der Genine) ca.  $1\frac{1}{2}$  Jahre bei Raumtemperatur aufbewahrt worden. Isolierung der Zucker wie oben ergab 870 mg rohen Zuckersirup. Dieser wurde an 300 g  $SiO_2$  chromatographiert; pro Fr 40 ml in ca. 20 Min. Über das Ergebnis orientiert Tab. 6.

Tabelle 6. *Chromatographie von 870 mg rohem Zucker aus Präp. LS-1 an 300 g SiO<sub>2</sub>*

Fr-Nr.	Eluierungsmittel	Eindampfrückstand		Weitere Verarbeitung
		mg Substanz	Flecke im Pchr	
1-3	Be	--		
4-8	Be-Ae-(1:1)	2		
9-14	Ae	13		
15-20	Ae+2% Gem	17		
21-29	Ae+3% Gem	20		
30-38	Ae+3% Gem	206	Cym	Destillation, Kristallisation
39-50	Ae+3% Gem	104	Cym	Destillation, keine Kristalle
51-55	Ae+4% Gem	9		
56-66	Ae+5% Gem	230	U1, U2	Kristallisation
67-76	Ae+5% Gem	67	U1, U2, (Dtos)	
77-92	Ae+7% Gem	43	(U1), (U2), Dtos	
93-98	Ae-Gem-(4:1)	27	(U1), (U2), Dtos	
99-100	Ae-Gem-(4:1)	8	Dtos, U3	
101-104	Ae-Gem-(7:3)	63	U3	Kristallisation
Total		809		

Die Fr 30-38 (206 mg) wurden bei 80-120° und 0,04 Torr destilliert. Das Destillat (155 mg) gab aus Spur An+ Ae 145 mg reine Cymarose in farblosen Nadeln vom Smp. 87-89°.

Die Fr 56-66 gaben aus An-Ae Mischkristalle von U1 und U2. Durch fraktionierte Kristallisation konnte keine Trennung erzielt werden. Das wiedervereinigte und zum Sirup eingedampfte Material krist. jedoch sehr langsam in groben Klötzen. Diese wurden gut mit Ae gewaschen und erwiesen sich danach als reines U2 (37 mg) vom Smp. 182-183°.

Die Fr 101-104 gaben aus An-Ae Kristalle. Diese wurden bei 0,02 Torr und 80-120° destilliert. Das Destillat gab aus An-Ae 18 mg U3 in farblosen Nadeln vom Smp. 113-115°, nach Pchr rein.

Tabelle 7. *Chromatographie von 1,96 g krist. Präp. LS-1 an 1 kg SiO<sub>2</sub>*

Fr-Nr.	Eluierungsmittel An-Be	Rohprodukt		Kristalle			Flecke im Pchr und Dchr
		Menge in mg	Flecke im Dchr	Menge in mg	Form	Smp.	
1-169	1:2,5	52	--	--			
170-190	1:2,5	22	L1	8	Nadeln	225-230°	L1
191-200	1:2,5	39	L1, L2	13	Nadeln	180-190°	L1, L2
201-226	1:2,5	179	L2	110	Nadeln	203-208°	L2
227-235	1:2,5	60	L2, LY	50	Körner	252-255°	L2, LY
236-250	1:2,5	156	LY, (L3)	84	Plättchen	284-289	LY, ((L3))
251-259	1:2,5	107	L3, (LY)	62	Körner	285-288°	L3, (LY)
260-305	1:2,5	456	L3, ((LY))	237	Körner	285-288°	L3, ((LY))
306-344	1:2,5	182	L3, L5	111	Körner	230-245°	L3, L5
345-360	1:2,5	50	L5	35	Körner	270-275°	L5
361-420	1:1,5	90	L5, L4	50	Körner		L5, L4
421-450	1:1,5	110	L4	90	Körner	278-284°	L4
451-460	1:1,5	70	L4, L6, L7	58	Körner	275-278°	L4, L7
461-500	1:1	98	(L4), L6, L7	58	Körner	160-260°	L6, L7
Total		1671 mg (ca. 85%)					

2.1.2. *Trennung des krist. Präparates LS-1 aus Äther-Extrakt.* 1,96 g krist. Glykosidgemisch (Präp. LS-1) wurden an 1 kg Kieselgel in einer Säule Nr. 3 [11b] nach DUNCAN [30] chromatographiert (vgl. Tab. 7). Zur Eluierung jeder Fraktion dienten 50 ml Lösungsmittel pro 50 Min.

2.2. *Mutterlauge.* – 2.2.1. *Milde saure Hydrolyse der Mutterlauge von Präp. LS-1.* 10 g der amorphen ML des Ae-Extraktes wurden mit 200 ml Me und 200 ml 0,1N  $H_2SO_4$  30 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurden 200 ml W zugegeben, das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Suspension 1 Std. auf ca. 75° erwärmt. Die Aufarbeitung, wie bei 2.1.1. beschrieben, ergab 7,11 g neutrale Genine und 2,31 g Zuckersirup. Das Geningemisch zeigte im Pchr (vgl. Fig. 6) zusätzlich zu den schon im Präp. LS-2 festgestellten Flecken A, B, B', C, D + D' noch einen neuen, polaren Fleck E mit Laufstrecke wie Metaplexigenin. Im Dchr (vgl. Fig. 10) läuft Metaplexigenin gleich wie D'.

*Trennung eines Teils der Zucker; Isolierung von M1.* 400 mg des obigen Zuckersirups wurden an 200 g  $SiO_2$  chromatographiert; pro Fr 20 ml. Resultat s. Tab. 8.

Tabelle 8. *Trennung von 400 mg Zuckergemisch an 200 g  $SiO_2$*

Fr.-Nr.	Eluierungsmittel	Eindampfrückstand		Weitere Verarbeitung
		mg Substanz	Flecke im Pchr	
1–26	Be → Ae	–		
27–48	Ae + 0,5% Gem	–		
49–59	Ae + 0,5% Gem	28	M1	Kristalle
60–70	Ae + 0,5% Gem	56	M1, M2	Kristalle
71–80	Ae + 0,5% Gem	59	M1, M2, Cym	
81–93	Ae + 0,5% Gem	89	Cym	
94–97	Ae + 0,5% Gem	9	Cym, U1, U2	

Fr 49–59 ergaben aus Ae-Pe 18 mg reines M1 in Blättchen vom Smp. 194–195°; Fr 60–70 ergaben aus Ae-Pe 21 mg Kristallgemisch von M1 mit ca. 20% M2, Smp. 188–192°. Nach Fr 97 wurden nur Gemische von U1 und U2 mit wenig Cymarose bzw. später mit Digitoxose erhalten, die nicht weiter getrennt wurden.

*Isolierung von M3.* 340 mg ML von L2 und Nachbarglykosiden (enthaltend L1, L2, L $\zeta$ , LY; vgl. Tab. 9) wurden wie oben mild sauer hydrolysiert und ergaben 253 mg Geningemisch und 90 mg Zuckergemisch. Das Zuckergemisch wurde an 80 g  $SiO_2$  mit Chf-Eg-Me-(4:4:1) chromatographiert; pro Fr 10 ml. Dabei wurden in Fr 12–14 3 mg rohes M1, in Fr 15–21 16 mg rohe Cymarose und später Gemische von U1 mit Cymarose bzw. M3 (total 34 mg) erhalten. In Fr 36–37 wurden 4 mg nach Pchr und Dchr reines M3 erhalten, das durchkristallisierte und dann den Smp. 139–144° zeigte.

*Alkalische Hydrolyse der Genine der Mutterlauge des Äther-Extrakts.* 500 mg Geningemisch der ML des Ae-Extraktes wurden mit 60 ml 5-proz. KOH in Me unter Stickstoff 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wurden 60 ml W zugesetzt, das Me im Vakuum entfernt, bei 0° mit 2N HCl auf ca. pH = 4 angesäuert und 5mal mit 50 ml Pe extrahiert. Die Pe-Extrakte wurden 2mal mit W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft: 153 mg Säuren. Die sauren wässrigen Phasen wurden mit Soda schwach alkalisch gestellt, 4mal mit 80 ml Chf und 3mal mit 80 ml Chf-Alk-(3:1) extrahiert. Die organischen Phasen wurden 2mal mit W gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft: 196 mg neutrale Genine.

Die Genine wurden im Pchr geprüft (vgl. Fig. 7 und 8). – Eine Probe der Säuren wurde mit  $CH_2N_2$  verestert und das Estergemisch gas-chromatographisch geprüft. Gas-Chromatograph: «Aerograph» Hy-Fi, Modell 600 B; Säule: 5 ft  $\times$  1/8", Firebrick 60/80 mesh mit 10% Neopentylglykolsuccinat + 2%  $H_3PO_4$  [53]. Bedingungen:  $t = 180^\circ$ , ca. 25 ml  $N_2$ /Min. Dabei wurden die Methylester von Benzoesäure (ca. 74%, Retentionszeit  $t_R = 3,0$  Min.) und von Zimtsäure (ca. 23%,  $t_R = 14,4$  Min.) festgestellt, sowie Spuren von 2 weiteren Säuren ( $t_R = 9,0$  und 10,0 Min.).



HCl angesäuert (pH 3) und 5mal mit 10 ml Chf-Ae-(1:3) extrahiert. Extrakte wurden 2mal mit 5 ml H<sub>2</sub>O nachgewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Es wurden 23 mg krist. Rohprodukt erhalten. Umkristallisation aus Ae-Pe gab 17 mg P1 in Nadeln vom Smp. 104–108°.

Ein Teil (20 g) der ML des Ae-Extraktes wurde zuerst mit Pe extrahiert (3,2 g Fette, Sterine usw.), dann in Chf gelöst und mit 2N Sodalösung extrahiert (150 mg Phenole und Säuren). Von diesen gereinigten ML (16,5) g wurden 5,8 g gleich wie oben an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Dabei wurden folgende reine Substanzen erhalten: 61 mg L $\alpha$  (amorph); 90 mg L $\beta$  (amorph, weitgehend rein); 69 mg K1 in Nadeln vom Smp. 232–239°; 148 mg L2 in Nadeln vom Smp. 199–203°; 84 mg LY, Körner vom Smp. 290–295°; 170 mg L3, Körner vom Smp. 269–274°; 60 mg L5, Körner vom Smp. 258–262°, und zwischen L3 und L5 noch eine neue Substanz, LX 37 mg Nadeln vom Smp. 230–233°. Ausserdem wurde noch ein Gemisch L4+L7, ca. 4:6, 23 mg Kristallkörner vom Smp. 270–272°, erhalten.

**3. Papierchromatographische Untersuchung des Chloroform-Extrakts und der Chloroform-Alkohol-Extrakte.** – Der Chf-Extr. zeigte im Pchr bei Entwicklung mit KEDDE-Reagens 5 Flecke (K2–K6). Von diesen zeigte K2 gleiche Laufstrecke wie Ascleposid = Uzarigenin- $\beta$ -D-6-desoxyallosid [4] (Rf ca. 0,36 im System Chf/Fmd). K3 lief gleich wie Coroglaucigenin [41] (Rf ca. 0,17 in Chf/Fmd) und K5 lief gleich wie Frugosid = Coroglaucigenin- $\beta$ -D-6-desoxyallosid [41] (Rf ca. 0,32 in To-Bu-(4:1)/W). Frugosid (K5) liess sich vor allem auch im Chf-Alk-(2:1)-Extrakt nachweisen. Die weiteren KEDDE-positiven Substanzen K4, K6, K7 und K8 konnten nicht identifiziert werden. – Von den KEDDE-negativen Glykosiden liessen sich im Chf-Extrakt noch die Glykoside L4, L6, L7, L8 und L9 im Dchr und Pchr nachweisen. Die polarerer Glykoside ergaben im Pchr in den üblichen Fmd-Systemen keine Auftrennung, einzig im Dchr liessen sich mit An noch ca. 6 weitere KEDDE-negative Substanzen nachweisen. Die KEDDE-negativen Substanzen der beiden Chf-Alk-Extrakte ergaben im Pchr ebenfalls keine Auftrennung; im Dchr wurden sie nicht untersucht.

**4. Beschreibung der aus *Asclepias lilacina* isolierten Substanzen.** – Die Farbreaktionen und die UV.-Daten der beschriebenen Substanzen sind in Tab. 3–4 zusammengestellt.

*Krist. Sterolgemisch (S).* Aus Me-An kleine Kristalle vom Smp. (137)–140–145°,  $[\alpha]_D^{24} = -41,3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,1$  in Chf). Das Präp. besitzt ähnliche Daten wie  $\beta$ -Sitosterol<sup>29)</sup> und zeigt im Dchr im System Be-An-(9:1) eine gleiche Laufstrecke wie dieses. Nach Gas-Chromatogramm [32] ist es jedoch ein Gemisch von ca. 22% *Campesterol*, 42% *Stigmasterol* und 36%  $\beta$ -*Sitosterol*<sup>44)</sup>. Gas-Chromatograph: F & M, Modell 700 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Gas: He, ca. 30 ml/Min; Säule: 6 ft  $\times$   $\frac{1}{8}$ "<sup>16)</sup>, 10% Se-30 auf 80–100 mesh Diatoport S;  $t = 272^\circ$ . Das Sterolgemisch zeigte unter diesen Bedingungen folgendes Bild: Eine Bande mit Schulter der Retentionszeit  $t_R = 29,8$  Min. (*Campesterol*) und Maximum von  $t_R = 31,5$  Min. (*Stigmasterol*); eine 2. Bande mit  $t_R = 35,9$  Min. ( $\beta$ -*Sitosterol*<sup>45)</sup>). Die Identität wurde jeweils durch Zumischen von einer authent. Subst. festgestellt, wobei sich die entsprechende Bande im Gas-Chromatogramm im Vergleich zu den anderen erhöhte. Ausserdem ergab ein ähnlich zusammengesetztes künstliches Gemisch der 3 authentischen Sterole ein ähnliches Bild wie das natürliche Sterolgemisch.

*p-Hydroxyacetophenon (P1).* Aus Chf-Pn farblose Spiesse, Smp. 108–110°. BARTON-Reaktion und Dinitrophenylhydrazin-Reaktion positiv. Misch-Smp. mit authent. Material ohne Depression. Laufstrecke im Dchr (Be-An-(9:1)) und im Pchr (Chf/Fmd; Rf = 0,39) gleich wie bei authent. *p*-Hydroxyacetophenon.

*Uzarigenin (K1).* Aus Ae Nadeln vom Smp. 232–238°,  $[\alpha]_D^{23} = +14,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,86$  in Alk);  $[\alpha]_D^{25} = +12,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,09$  in Chf). Nach Smp., Misch-Smp., Drehung und Papierchromatogramm (System Be-Chf-(7:5)/Fmd; Rf ca. 0,40) identisch mit authent. Uzarigenin.

<sup>44)</sup> Wir danken Herrn Dr. H. LINDE und Herrn Dr. M. J. THOMPSON für die Überlassung kleiner Proben von reinem  $\beta$ -Sitosterol und praktisch reinem Campesterol.

<sup>45)</sup> Kürzere Retentionszeiten werden durch Verwendung einer kürzeren Säule und durch geringere Imprägnierung mit stationärer Phase (SE-30) erhalten [32]. Eine solche Säule stand uns nicht zur Verfügung.

*Lilacinosid- $\alpha$* , Pröp. EWE-133<sup>32</sup>). Amorph, nach Pchr weitgehend rein. Zur Reinigung von gelben Verunreinigungen wurde es, in Chf gelöst, durch eine kleine Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WOELM, Akt. III) filtriert.  $[\alpha]_{405}^{20} = +248,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +92,4^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +79,4^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,384$  in Chf)<sup>46</sup>).

*Lilacinosid-1*, Pröp. LS-11. Aus Ae Nadeln vom Smp. 225–230°. Wegen der geringen Menge konnte die Substanz nicht weiter untersucht werden.

*Lilacinosid-2*, Pröp. LS-7<sup>32</sup>). Aus Me-Ae oder aus Ae mit Spur Chf, Nadeln vom Smp. 221–225°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +73,1^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,95$  in Chf). IR.-Spektrum vgl. Fig. 19. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 80° und 0,01 Torr getrocknet.

C <sub>56</sub> H <sub>78</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O (1057,20)	Ber. C 63,62	H 7,63	3 CH <sub>3</sub> O 8,79%
C <sub>63</sub> H <sub>90</sub> O <sub>21</sub> (1183,35)	Ber. C 63,94	H 7,67	4 CH <sub>3</sub> O 10,48%
	Gef. C 63,67	H 7,81	CH <sub>3</sub> O 10,51%

*Lilacinosid-3*, Pröp. LS-8<sup>33</sup>). Aus Ae mit Spur Chf Kristallkörner vom Smp. 285–288°. Spez. Drehung<sup>46</sup>):  $[\alpha]_{364}^{20} = +101,4^\circ$ ;  $[\alpha]_{438}^{20} = +64,5^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +35,9^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +30,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,473$  in Chf). IR.-Spektrum vgl. Fig. 20. Zur Analyse wurde einmal 5 Std. bei 100° getrocknet.

C <sub>51</sub> H <sub>76</sub> O <sub>18</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (1013,15)	Ber. C 60,46	H 7,96	3 CH <sub>3</sub> O 9,18%
C <sub>58</sub> H <sub>88</sub> O <sub>21</sub> + H <sub>2</sub> O (1139,30)	Ber. C 61,14	H 7,96	4 CH <sub>3</sub> O 10,88%
	Gef. C 60,92	H 7,96	CH <sub>3</sub> O 12,86%

Ein zweites Mal wurde 16 Std. bei 110° im Schweinchen getrocknet.

C <sub>51</sub> H <sub>76</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O (995,13)	Ber. C 61,55	H 7,90	3 CH <sub>3</sub> O 9,36%
C <sub>58</sub> H <sub>88</sub> O <sub>21</sub> (1121,28)	Ber. C 62,12	H 7,91	4 CH <sub>3</sub> O 11,08%
	Gef. C 61,93	H 7,87	CH <sub>3</sub> O 12,25%

*Lilacinosid-Y*, Pröp. EWE-115 und 127<sup>33</sup>). Aus Me-Ae Blättchen vom Smp. 282–287°. Spez. Drehung<sup>46</sup>):  $[\alpha]_{364}^{20} = +63,4^\circ$ ;  $[\alpha]_{438}^{20} = +46,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +27,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,457$  in Chf). ORD.-Spektrum<sup>47</sup>):  $[\alpha]_{240}^{25} = +2400^\circ \pm 800^\circ$ ;  $[\alpha]_{280}^{25} = +240^\circ \pm 800^\circ$ ;  $[\alpha]_{320}^{25} = -217^\circ \pm 8^\circ$  (Min.);  $[\alpha]_{360}^{25} = -50^\circ$ ;  $[\alpha]_{400}^{25} = -23^\circ \pm 8^\circ$  ( $c = 0,0618$  in Di). IR.-Spektrum vgl. Fig. 21. Zur Analyse wurde 20 Std. bei 110° im Schweinchen getrocknet. Gewichtsverlust 0,33%.

C <sub>49</sub> H <sub>72</sub> O <sub>17</sub> (933,07)	Ber. C 63,07	H 7,78%	Gef. C 62,89	H 8,08%
--	--------------	---------	--------------	---------

*Lilacinosid-X*, Pröp. EWE-114<sup>32</sup>). Aus Ae-Pn 2mal umkristallisiert, Nadeln in Drusen vom Smp. (176)-180–183°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +67,5^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,193$  in Chf)<sup>46</sup>). ORD.-Spektrum<sup>47</sup>):  $[\alpha]_{230}^{25} = +700^\circ \pm 500^\circ$ ;  $[\alpha]_{243}^{25} = +2800^\circ$  (Max.);  $[\alpha]_{257}^{25} = 0^\circ$ ;  $[\alpha]_{280-270}^{25} = -500^\circ$  (Min.);  $[\alpha]_{284}^{25} = 0^\circ \pm 500^\circ$ ;  $[\alpha]_{305}^{25} = +1110^\circ \pm 130^\circ$  (Max.);  $[\alpha]_{320}^{25} = +582^\circ \pm 13^\circ$ ;  $[\alpha]_{360}^{25} = +265^\circ$ ;  $[\alpha]_{400}^{25} = +167^\circ$ ;  $[\alpha]_{500}^{25} = +82^\circ \pm 13^\circ$  ( $c = 0,0388$  in Di). IR.-Spektrum vgl. Fig. 24.

*Lilacinosid-5*, Pröp. LS-10<sup>33</sup>). Aus Ae mit wenig Chf Körner vom Smp. 265–269°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +27,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1$  in Chf). IR.-Spektrum vgl. Fig. 23. Zur Analyse wurde 12 Std. bei 110° im Schweinchen getrocknet.

C <sub>51</sub> H <sub>76</sub> O <sub>18</sub> + H <sub>2</sub> O (995,13)	Ber. C 61,55	H 7,90%	Gef. C 61,36	H 7,81%
---	--------------	---------	--------------	---------

*Lilacinosid-4*, Pröp. LS-9<sup>33</sup>). Aus Ae mit wenig Chf Körner vom Smp. 279–284°;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +30,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9$  in Chf). IR.-Spektrum vgl. Fig. 22. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 80° getrocknet.

C <sub>50</sub> H <sub>74</sub> O <sub>18</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (999,12)	Ber. C 60,10	H 7,87	2 CH <sub>3</sub> O 6,22%
C <sub>57</sub> H <sub>86</sub> O <sub>21</sub> + 2 H <sub>2</sub> O (1143,29)	Ber. C 59,88	H 7,93	3 CH <sub>3</sub> O 8,13%
	Gef. C 60,22	H 7,84	CH <sub>3</sub> O 9,48%

*Genin B*, Pröp. EWE-130<sup>32</sup>). Das Pröp. kristallisierte nicht. Es war nach Dchr rein, enthielt aber nach Pchr (vgl. Fig. 5) noch wenig Genin B' (vermutl. analoges Zimtsäurederivat).  $[\alpha]_{364}^{20} = +462,1^\circ$ ;  $[\alpha]_{438}^{20} = +222,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +108,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +88,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,465$  in Chf)<sup>46</sup>).

<sup>46</sup>) Wir danken Frl. Dr. R. REUBKE und Herrn P. BADER, Analyt. Labor der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens für die Bestimmung dieser Drehung. Dazu diente ein CARL-ZEISS-Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0,005°.

<sup>47</sup>) Wir danken Herrn Dr. F. BURKHARDT, Physiklabor der F. HOFFMANN-LAROCHE & Co. AG, Basel, für die Aufnahme dieser Messung. Dazu diente ein selbstgebauter photoelektrischer Polarimeter.

*Genin C = 20-O-Acetyl-12-O-benzoyl-sarcostin, Pröp. LS-3 und LS-4*<sup>34</sup>). Aus Be-Pe oder Spur An und Ae-Pe Nadeln, z. Teil in Rosetten, Smp. 158–160°;  $[\alpha]_D^{25} = +9,0 \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8$  in Chf). ORD.-Spektrum<sup>47</sup>):  $[\alpha]_{230}^{25} = +2500 \pm 2000^\circ$ ;  $[\alpha]_{238}^{25} = +6200 \pm 2000^\circ$  (Max.);  $[\alpha]_{260}^{25} = 0^\circ \pm 200^\circ$ ;  $[\alpha]_{271}^{25} = -450^\circ$  (Min.);  $[\alpha]_{287}^{25} = 0^\circ \pm 200^\circ$ ;  $[\alpha]_{300-305}^{25} = +72 \pm 20^\circ$  (Max.);  $[\alpha]_{340}^{25} = +17 \pm 2^\circ$ ;  $[\alpha]_{380}^{25} = +14 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,089$  in Di). IR.-Spektrum vgl. Fig. 18. Zur Analyse wurde 5 Std. bei 110° im Schweinchen getrocknet. Gewichtsverlust 4,35%;  $C_{30}H_{40}O_8 + H_2O$  (546,64) ber. 3,30%  $H_2O$ .

$C_{30}H_{40}O_8$  (528,62) Ber. C 68,16 H 7,63% Gef. C 68,83 H 7,90%

*M1 = (-)-Methyl-lilacinobiosid, Pröp. LS-17*. Aus Ae-Pe Blättchen vom Smp. 194–195°. Spez. Drehung<sup>48</sup>):  $[\alpha]_{364}^{20} = -31,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{20} = -17,9^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = -10,4^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = -8,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,335$  in W). Zur Analyse wurde 16 Std. bei 20° und 740 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.

$C_{15}H_{28}O_8$  (336,37) Ber. C 53,56 H 8,38% Gef. C 53,8 H 8,46%<sup>48</sup>)

*M3 = (+)-Methyl-digalilobiosid, Pröp. LS-21*. Spiesse in Drusen vom Smp. 139–144°. Spez. Drehung<sup>48</sup>):  $[\alpha]_{405}^{20} = +294,2^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{20} = +247,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +149,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +128,8^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,291$  in W).

*d-Cymarose aus Asclepias lilacina, Pröp. LS-19*. Nach Destillation bei 80–120° und 0,04 Torr aus Spur An + Ae, farblose Nadeln vom Smp. 87–89°. Spez. Drehung<sup>48</sup>):  $[\alpha]_{364}^{20} = +142,3^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{20} = +94,6^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +59,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +49,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,576$  in W). Nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Laufstrecke im Pchr (Systeme von Fig. 12 und 13) und Dchr (Fig. 11) identisch mit authentischer d-Cymarose.

*U2 = Lilacinobiose, Pröp. LS-16*. Aus sirupösem Gemisch von U1 und U2 direkt auskristallisiert, mit Ae gut gewaschen, grobe Prismen vom Smp. 182–183°. Spez. Drehung<sup>48</sup>):  $[\alpha]_{364}^{20} = +75,8^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{20} = +52,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +31,4^\circ$ ;  $[\alpha]_{589}^{20} = +24,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,462$  in W). Keine Mutarotation feststellbar.

*U3 = 3-O-Methyl-6-desoxy-D-allose, Pröp. LS-20*. Nach Destillation bei 0,02 Torr und 80–120° und Kristallisation aus An-Ae, farblose Nadeln vom Smp. 113–115°. Spez. Drehung<sup>49</sup>):  $[\alpha]_{213}^{20} = +35,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{436}^{20} = +16,0^\circ$ ;  $[\alpha]_{546}^{20} = +8,4^\circ$  (jeweils nach 48 Std.);  $[\alpha]_D^{20} = +16,1^\circ \pm 2^\circ$  (nach 5–10 Min.);  $[\alpha]_D^{20} = +6,8^\circ \pm 2^\circ$  (nach 4–48 Std.;  $c = 0,572$  in W). Die Substanz war nach Smp., Misch-Smp., Drehung, Pchr und Dchr identisch mit authentischem Material [26].

$C_7H_{14}O_5$  (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 47,3 H 7,97%<sup>48</sup>)

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

#### SUMMARY

The dried roots of *Asclepias lilacina* contain ca. 14% glycosides, in which both cardenolides and ester glycosides of pregnane derivatives are present, the latter predominating. Uzarigenin, coroglaucigenin, and their corresponding glycosides ascleposide and frugoside, resp., were shown to be present; of these four, uzarigenin was isolated in crystalline form. The ester glycosides, some of which could be isolated in a crystalline state, are predominantly composed of the aglycones 20-O-acetyl-12-O-benzoyl-sarcostin and 12,20-di-O-benzoyl-sarcostin, besides which esters of desacetyl-metaplexigenin, lineolon, and dihydrosarcostin are also present. These aglycones are mostly attached to various trisaccharides which are composed of at least two 2-deoxy-sugar residues. Mild acid hydrolysis gave, besides the genins, 7 sugars, namely cymarose, oleandrose, digitoxose, 3-O-methyl-6-deoxy-D-allose (U3), as well as 3 un-

<sup>48</sup>) Wir danken den Herren Dr. W. WALISCH, Universität Saarbrücken, und Dr. G. SCHEUERBRANDT, Fa. TECHNIKON GMBH., Frankfurt/Main, auch hier bestens für die Ausführung dieser Ultramikroanalyse.

<sup>49</sup>) Wir danken Herrn Dr. W. SCHÖNIGER, SANDOZ AG, Basel, für die Ausführung dieser Bestimmung.

known sugars U1, U2 and U5 which are probably disaccharides. U1 and U2 were isolated in crystalline form; they are isomeric and have been named asclepiobiose and lilacinobiose; they are probably composed of units similar to those in the isomeric pachybiose.

Institut für Organische Chemie  
der Universität Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. STÖCKLIN, *Helv.* **50**, 491 (1967).
- [2] A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae, *Kew Bulletin* **7**, 405 (1952).
- [3] H. WEIMARCK, *Botaniska Notiser* **1935**, 374.
- [4] J. M. DO NASCIMENTO JR., CH. TAMM, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **47**, 1775 (1964).
- [5] EVA ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2090 (1962).
- [6] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951).
- [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. pharmaceut. franç.* **8**, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid.* **10**, 104 (1952).
- [9] R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **34**, 2278 (1951).
- [10] G. M. BARTON, R. S. EVANS & J. A. F. GARDNER, *Nature* **170**, 249 (1952).
- [11] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 108 (1951); H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 357 (1953); E. SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 680 (1954); F. KAISER, *Chem. Ber.* **88**, 556 (1955); A. KURITZKES, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1502 (1959).
- [12] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* **31**, 2020 (1959).
- [13] A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* **18**, 292 (1962).
- [14] A. WINDAUS & G. STEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 2436 (1928); L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER, H. HEUSSER & K. D. MEIER, *Helv.* **30**, 1342 (1947).
- [15] H. M. E. CARDWELL & S. SMITH, *J. chem. Soc.* **1954**, 2012; frühere Lit. daselbst.
- [16] M. HARTMANN & E. SCHLITTLER, *Helv.* **23**, 548 (1940).
- [17] EVA ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).
- [18] K. A. JÄGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963); H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, *Steroids* **2**, 373 (1963); frühere Lit. daselbst.
- [19] H. MITSUHASHI & T. NOMURA, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* **11**, 1333 (1963); **13**, 274 (1965).
- [20] KNUT A. JÄGGI, *Diss. Basel* 1963.
- [21] A. LARDON & T. REICHSTEIN, *Helv.* (in Vorbereitung).
- [22] H. MITSUHASHI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA, T. YAMADA & E. YAMADA, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* **11**, 1198 (1963).
- [23] R. TSCHESCHE, G. BRÜGMANN & G. SNATZKE, *Tetrahedron Letters* **1964**, 473.
- [24] Übersichtsartikel: T. REICHSTEIN & EK. WEISS, *Adv. Carbohydrate Chemistry* **17**, 65–120 (1962); frühere Lit. daselbst.
- [25] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1625 (1966).
- [26] A. F. KRASSO & EK. WEISS, *Helv.* **49**, 1113 (1966); J. S. BRIMACOMBE & D. PORTSMOUTH, *J. chem. Soc. (C)* **1966**, 499.
- [27] P. STUDER, S. K. PAVANARAM, C. R. GAVILANES, H. LINDE & K. MEYER, *Helv.* **46**, 23 (1963).
- [28] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 939 (1949).
- [29] O. RENKONEN & O. SCHINDLER, *Helv.* **39**, 1490 (1956).
- [30] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
- [31] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 530 (1967).
- [32] C. J. F. BÖTTCHER & J. W. A. MEIJER, *J. Chromatogr.* **6**, 535 (1961); H. LINDE, N. ERGENÇ & K. MEYER, *Helv.* **49**, 1246 (1966); weitere Lit. daselbst.
- [33] L. F. FIESER & M. FIESER, «Steroide», übersetzt von H. GRÜNEWALD, Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 384, 387.
- [34] KURT JÄGGI, *Diss. Basel* 1966, sowie spätere Publikation.
- [35] H. PAULY & K. LOCKEMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 28 (1915).
- [36] F. SCHAUB, *Diss. Basel* (in Vorbereitung).

- [37] S. M. PARTRIDGE, *Nature* 164, 443 (1949).  
[38] G. R. DUNCAN, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* 48, 649 (1965).  
[39] D. A. PRINS, *Helv.* 29, 378 (1946).  
[40] A. STOLL, A. PEREIRA & J. RENZ, *Helv.* 32, 293 (1949).  
[41] A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 35, 1073 (1952).  
[42] B. KAPUR, Diss. Basel (in Vorbereitung).  
[43] H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)* 8, 565 (1960); 10, 725 (1962); H. MITSUHASHI, I. TAKEMORI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA & E. YAMADA, *ibid.* 10, 804 (1962); H. MITSUHASHI, T. NOMURA, Y. SHIMIZU, I. TAKEMORI & E. YAMADA, *ibid.* 10, 811 (1962); H. MITSUHASHI, T. HIROSHIGE, I. TAKEMORI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA & E. YAMADA, *ibid.* 10, 818 (1962); H. MITSUHASHI & T. NOMURA, *ibid.* 13, 274 (1965). H. MITSUHASHI, K. SAKURAI, T. NOMURA & N. KAWAHARA, *ibid.* 14, 712 (1966); H. MITSUHASHI, T. NOMURA & M. HIRANO, *ibid.* 14, 717 (1966).  
[44] S. PUNYARAJUN, Diss. Purdue University, Indiana, USA, 1965.  
[45] R. TSCHESCHE, P. WELZEL & G. SNATZKE, *Tetrahedron* 21, 1777 (1965); R. TSCHESCHE, H. KOHL & P. WELZEL (im Druck).  
[46] H. J. CELLARIUS & L. Z. ECHNER, *Scientia pharmaceut.* 34, 10 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 2340 (1966).  
[47] H. H. SAUER, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* 48, 857 (1965); 49, 1632, 1655 (1966).  
[48] A. BHATNAGAR, Diss. Basel (in Vorbereitung).  
[49] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* 47, 711 (1964).  
[50] R. TSCHESCHE & G. LILIENWEISS, *Z. Naturforsch.* 19b, 265 (1964); R. TSCHESCHE & B. BRASSAT, *Z. Naturforsch.* 21b, 894 (1966).  
[51] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Farad. Soc.* 7, 305 (1949).  
[52] C. D. KOCHAKIAN & G. STIDWORTHY, *J. biol. Chemistry* 199, 607 (1952).  
[53] L. D. METCALFE, *Nature* 188, 142 (1960); B. R. BAUMGARDT, *Dep. Bull. Nr. 1, Dep. of Dairy Science, Univ. of Wisconsin, Madison, June 1964.*

## 58. Die Pregnanderivate der Wurzeln von *Asclepias lilacina* WEIMARCK.

### II. Strukturbestimmungen

Glykoside und Aglykone, 291. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Ludwika Sawlewicz, Ek. Weiss und T. Reichstein

(13. I. 67)

**1. Einleitung.** – In vorstehender Mitteilung wurde die Isolierung einer Reihe von Esterglykosiden aus den Wurzeln von *Asclepias lilacina* beschrieben, die als Lilacinoside bezeichnet wurden. Hier wird über die bisherigen Resultate der Strukturermittlung berichtet, die aber nicht abgeschlossen ist. Es handelte sich in allen Fällen um Glykoside, die alle mindestens einen 2-Desoxyzucker direkt am Aglykon gebunden enthielten. Bei milder saurer Hydrolyse<sup>2)</sup> trat dabei vollständige Spaltung ein, unter Freisetzung der Genine sowie von ein bis 3 Zuckern, die sich weitgehend identifizieren liessen. Aus den erhaltenen Spaltstücken kann die Struktur der ursprünglichen Glykoside teilweise erschlossen werden.

<sup>1)</sup> 290. Mitt.: L. SAWLEWICZ *et al.*, vorstehende Mitteilung [1].

<sup>2)</sup> Unter Bedingungen, bei denen praktisch nur die glykosidische Bindung von 2-Desoxyzuckern gespalten wird.