

- [16] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung, *Angew. Chem.* 81, 897 (1969); E. Haselbach & E. Heilbronner, *Helv.* 53, 684 (1970).
- [17] D. A. Dimeo & M. A. El-Sayed, *J. chem. Physics* 52, 2622 (1970).
- [18] P. Bischof & E. Heilbronner, *Helv.* 53, 1677 (1970), and unpublished results.
- [19] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner & V. Hornung, *Helv.* 52, 1745 (1969).
- [20] N. Bodor, M. J. S. Dewar & S. D. Worley, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 19 (1970).
- [21] R. Hoffmann, E. Heilbronner & R. Gleiter, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 706 (1970).
- [22] H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker & D. W. Turner, *J. chem. Physics* 51, 52 (1969).
- [23] D. W. Turner, *Advances physic. org. Chemistry* 4, 2 (1966).
- [24] H. G. Richey, Jr., in 'Carbonium Ions', Vol. 3, G. Olah & P. v. R. Schleyer, Ed., Interscience Publishers, New York, N.Y. 1969; K. B. Wiberg, B. A. Andes, Jr., & A. J. Ashe, *ibid.*
- [25] S. M. Johnson, J. S. McKechnie, B. T.-S. Liu & I. C. Paul, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 7123 (1968).
- [26] J. A. Pople & G. A. Segal, *J. chem. Physics* 44, 3289 (1966), and preceding papers.
- [27] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.
- [28] R. S. Mulliken, *J. chem. Physics* 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
- [29] D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A* 307, 15 (1968).

## 195. Die Glykoside der Wurzeln von *Xysmalobium dilatatum* WEIMARCK. 1. Mitteilung: Isolierungen<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 327. Mitteilung

von L. Meister, H. Kaufmann, W. Stöcklin und T. Reichstein

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(5. VIII. 70)

*Summary.* The roots of *Xysmalobium dilatatum* Weimarck contain uzarin and xysmalorin as major glycosides. The same two compounds are also present as main components in the glycoside mixture from the roots of *Xysmalobium undulatum*. In addition to that, *X. dilatatum* also contains appreciable amounts of pregnane derivatives, linked to 2-deoxy-sugars. Four such xanthhydrol-positive compounds (the dilatoides A, B, C and D) have been isolated in amorphous but pure or nearly pure form; they have not been detected in the roots of *X. undulatum*.

*Xysmalobium dilatatum* Weimarck [2] ist eine seltene Asclepiadacee, die bisher nur in Südrhodesien gefunden wurde. Sie steht dem weiter verbreiteten *Xysmalobium undulatum* (L.) Ait. f. sehr nahe und wird von Bullock [3] als Synonym zu diesem gezogen, ebenso das *X. amplifolium* Weimarck. Dagegen schreibt Pole Evans (in lit. 3. 6. 1958)<sup>3)</sup>:

«I have at last got material of *Xysmalobium amplifolium* Weimarck and *X. dilatatum* Weimarck for you. Both plants are from the type localities. I have also Dr. Weimarck's confirmation that my determinations of the herbarium material of both plants submitted to him are correct.

The roots of both plants are bitter and different in structure and taste.

In the field the plants are quite distinct from *X. undulatum* and can be picked out at once.

<sup>1)</sup> Auszug aus Dissertation L. Meister, Basel 1967.

<sup>2)</sup> 326. Mitt.: Saner, Zerlentis, Stöcklin & Reichstein [1].

<sup>3)</sup> Dr. J. B. Pole Evans war einer der besten Kenner der afrikanischen Flora; er ist leider am 16. Oktober 1968 im Alter von 89 Jahren gestorben.

*X. amplifolium* grows on the edges of high mountain forest at 6000–7000 ft, while *X. dilatatum* grows in open orchard country in natural vleis<sup>4)</sup> or swamps. I had to wade in a swamp nearly up to my knees to get the material.»

Orientierende chemische Prüfungen [4] von 6 verschiedenen *Xysmalobium* Sippen (dort nach Lit. als Arten bezeichnet) ergaben zwei Gruppen mit deutlich verschiedenem Verhalten. Die Rohglykoside der Wurzeln aus *Xysmalobium confusum* Scott-Elliott, *X. orbiculare* D. Dieter und *X. dilatatum* Weimarck zeigten sehr stark positive Xanthhydrolyse, während bei dem analogen Material aus *X. amplifolium* Wei-

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionen der rohen Extrakte

| Art des Extraktes | Menge |      | Kedde-Reaktion [18] <sup>6)</sup> | Xanthhydrolyse-Reaktion [19] <sup>7)</sup> | SbCl <sub>3</sub> [20] <sup>8)</sup> | K <sub>3</sub> FeCN <sub>6</sub> -Flecke <sup>10)</sup> im DC. FeCl <sub>3</sub> [21] <sup>9)</sup> | vgl. Fig. 3–6, u. im PC. vgl. Fig. 7–12                              |
|-------------------|-------|------|-----------------------------------|--|--------------------------------------|---|--|
|                   | in g  | in % |                                   |  |                                      |   |  |
| Ae-Extr.          | 8,3   | 1,7  | +++                               | +++  | ++                                   | +   | (T), (U), V, W, X, <b>F, A, B, C, D</b> und stat. (DC.) Fig. 3       |
| Chf-Extr.         | 1,3   | 0,3  | +++                               | +++  | ++                                   | ++  | (F), (G), <b>H, I, K, L, (M), N, O, (P), Q, R</b> (PC., Fig. 7 u. 8) |
| Chf-Alk-(2:1)     | 47,7  | 9,5  | +++                               | ++   | ++                                   | ±   | <b>Y</b> (Fig. 9)  |
| Chf-Alk-(3:2)     | 3,1   | 0,6  | +++                               | +  | ++                                   | ++  | <b>Y, Z</b> (Fig. 9)   |
| Total             | 60,4  | 12,1 |                                   |  |                                      |   |  |

In Klammern schwache Flecke, halbfett = Kedde-positiv.

<sup>4)</sup> Im Concise Oxford Dictionary, 4th ed., Oxford at the Clarendon Press 1961, wird das Wort wie folgt erklärt: Vlei (South African). Hollow in which water collects during rainy season (Dutch dialect, from Dutch vallei = valley).

<sup>5)</sup> *Xysmalobium undulatum* oder eine chemisch ähnlich zusammengesetzte Pflanze muss auch zur Fabrikation des «Uzarons» dienen ([8] u. weitere Lit. daselbst), das von Hennig [10], Windaus & Haack [11], sowie von Tschesche u. Mitarbeitern [12–17], wiederholt untersucht wurde. Die erhaltenen Resultate können mit der nötigen Reserve daher auch zur Beurteilung der Zusammensetzung von *X. undulatum* dienen.

<sup>6)</sup> Dieses Reagens gibt mit allen Butenoliden eine violette Färbung, Empfindlichkeit bei direktem Tüpfeln auf Papier oder SiO<sub>2</sub>-Platte ca. 0,002 mg, bei PC. und DC. ca. 0,005 mg. In unserem Fall gaben die Stoffe A, B, C, D ebenfalls positive Resultate, obwohl sie keinen Butenolidring enthielten.

<sup>7)</sup> Dieses Reagens gibt mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden eine rote Färbung. Empfindlichkeit im Glas ca. 0,01 mg.

<sup>8)</sup> Unspezifisches Reagens. Alle 2-Desoxyzucker und ihre Glykoside gaben graublauere Färbung, auch viele stark hydroxylierte oder ungesättigte Steroide geben Färbungen.

<sup>9)</sup> Dieses Reagens gibt mit den meisten Phenolen einen stark blauen Fleck, Empfindlichkeit bei direktem Tüpfeln ca. 0,002 mg.

<sup>10)</sup> Die Flecke F, S, W, Y und Z entsprechen in den meisten Fällen zwei Stoffen, die jeweils als F1 und F2, S1 und S2 usw. bezeichnet werden. Die Flecke V und X entsprechen Gemischen mehrerer Komponenten.



Fig. 2. *Flora of South Africa and Rhodesia, Pole Evans Nr. 5382. Xysmalobium dilatatum Weinmarck*

In a *Kniphofia vlei* on the farm Maidstone, Makoni Distr. 23. 3. 1958. Alt. ca. 4500 ft. Legit. I. B. Pole Evans (*Herbarmuster mit unreifen Früchten*)



Fig. 1. *Flora of South Africa and Rhodesia, Pole Evans Nr. 5382. Xysmalobium dilatatum Weinmarck*

In a *Kniphofia vlei* on the farm Maidstone, Makoni Distr. 23. 3. 1958. Alt. ca. 4500 ft. Legit. I. B. Pole Evans (*Herbarmuster mit Blüten*)

marck, *X. dispar* N.E.Br. und *X. undulatum* (L.) Ait. f. diese Reaktion äusserst schwach oder ganz negativ ausfiel. – Aus diesem Grunde entschlossen wir uns, die Wurzeln von *X. dilatatum* Weimarck zu analysieren und die Resultate mit denjenigen von *X. undulatum* (L.) Ait. f. [5–8] zu vergleichen, das neben *Pachycarpus schinzianus* (Schtr.) N.E.Br. die wichtigste Pflanze zur Herstellung der «Uzara»-Medizin [6] [8] [9] darstellt<sup>5)</sup> und daher schon sehr oft untersucht wurde.

*Beschaffung des Ausgangsmaterials.* Zur Verfügung standen uns: a) 0,37 kg getrocknete Blätter; b) 0,8 kg getrocknete Stengel; c) 2,2 kg in Scheiben geschnittene und getrocknete Wurzeln.

Das Material wurde von Herrn Dr. I. B. Pole Evans am 23. März 1958 in sumpfiger Stelle auf der Maidstone Farm bei ca. 4500 Fuss Höhe (das ist der *locus classicus*) gesammelt und raschmöglichst getrocknet. Wir erhielten es am 18. 7. 1958 in ausgezeichnetem Zustand. Zwei gleichzeitig gesammelte Herbarproben (mit Blüten und unreifer Frucht) zeigt Fig. 1 und 2. Wie eingangs erwähnt, wurden weitere Herbarproben Herrn Dr. Weimarck gesandt, der die Richtigkeit der Bestimmung bestätigte. Für unsere Analyse diente Probe c.

*Extraktion und Vortrennung der Extrakte.* 500 g getrocknete Wurzeln wurden gemahlen, nach früherer Vorschrift [6] extrahiert und nach  $Pb(OH)_2$ -Reinigung durch fraktioniertes Ausschütteln aus Wasser mit Äther, Chloroform und Chloroform-Alkohol-Gemischen grob in die vier in Tabelle 1 genannten Extrakte stark unterschiedlicher Polarität getrennt.

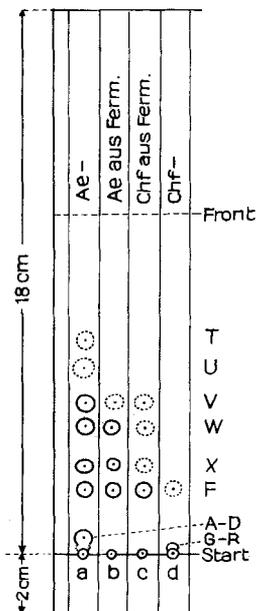


Fig. 3.  
Cy-iPr-(4:1)  
60 Min.



Fig. 4.  
Cy-An-(1:1)  
60 Min.

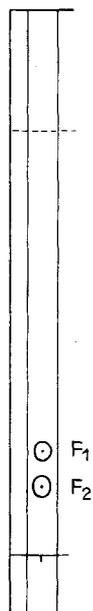


Fig. 5.  
Chf-iPr-(95:5)  
30%  $AgNO_3$   
40 Min.

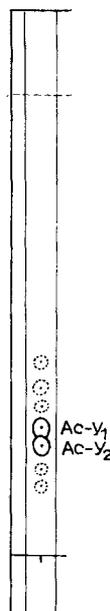
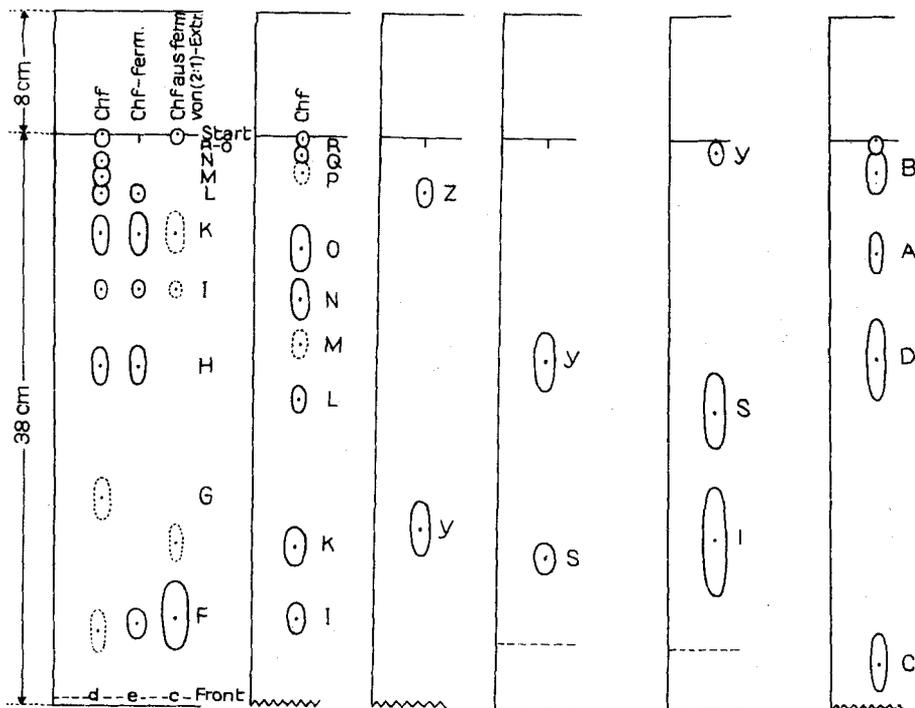


Fig. 6.  
Chf-iPr-Eg-(97:2:1)  
30%  $AgNO_3$   
45 Min.



|         |         |                                    |                                    |                                    |              |
|---------|---------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| Fig. 7. | Fig. 8. | Fig. 9.                            | Fig. 10.                           | Fig. 11.                           | Fig. 12.     |
| Chf/Fmd | Chf/Fmd | To-Bu-(1:1)/W                      | To-Bu-(1:1)/W                      | To-Bu-(2:1)/W                      | Be-Cy-(1:1)/ |
| 2 Std.  | 12 Std. | 7 <sup>1</sup> / <sub>4</sub> Std. | 5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. | 3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> Std. | MFmd         |
|         |         |                                    |                                    |                                    | 24 Std.      |

Die Fig. 3-6 sind *Beispiele von Dünnschichtchromatogrammen*. Ausführung aufsteigend auf Linienglas [22], an Kieselgel G nach Stahl («Merck»), bei Fig. 5-6 imprägniert mit 30% AgNO<sub>3</sub> (vgl. Exper. Teil). Sichtbarmachung durch Sprühen mit 20-proz. *p*-Toluolsulfonsäure in Alk und anschließendes Erhitzen auf 110° (ca. 5 Min.). Einige Flecke wurden dabei erst unter UV.-Licht sichtbar.

Die Fig. 7-12 sind *Beispiele von Papierchromatogrammen*, Ausführung absteigend nach Imprägnierung [23] mit genau 30% Wasser, Formamid oder Methylformamid. Sichtbarmachung bei Fig. 7-11 mit *Kedde*-Reagens [18], bei Fig. 12 durch Sprühen mit 22-proz. Lösung von SbCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> und anschließendes Erhitzen auf 110° [20].

Bei Fig. 3 bedeutet: a = Ae-Extr., b = Ätherlösl. Teile aus Fermentierung von Chf-Alk-(2:1)-Extr., c = Chloroformlösl. Teile aus Fermentierung von Chf-Alk-(2:1)-Extr., d = Chf-Extr. Bei Fig. 7 bedeuten d und c gleiche Gemische wie oben, e ist der Chf-Extr. nach Fermentierung. – Durch Vergleich mit authentischem Material identifizierte Flecke: A-D = Dilatoside, F = Gemisch von Uzarigenin (F1) und Xysmalogenin (F2), G = event. Corotoxigenin, H = Ascleposid, I = Pachygenol, K = Coroglaucigenin; L ist ein nicht identifizierter Fleck, der nach Fermentierung erhalten bleibt, also keinem Gluco-Derivat entspricht. M, N, O, P, Q und R sind Gluco-Derivate, die bei der Fermentierung mit Glucosidase verschwinden, wobei viel F entsteht. S = Gemisch von Uzarigenin-mono-D-glucosid (S1) und Xysmalogenin-mono-D-glucosid (= Xysmalomonosid) (S2). T und R sind schwache, *Kedde*-negative Flecke, nicht identifiziert. V = Gemisch von Sterolen in dem gas-chromatographisch Campesterol, Stigmasterol und β-Sitosterol nachgewiesen werden konnten. W = Gemisch von W1 (eine Säure, event. Betulinsäure) und W2 (nicht identifizierter Neutralstoff). X = vermutlich ein Gemisch, nicht aufgeklärt. Y = Gemisch aus

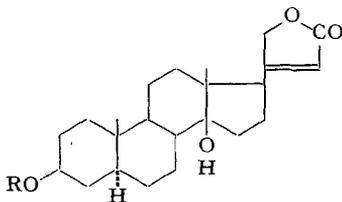
Uzarin (Y1) und Xysmalorin (Y2). Ac-Y1 = Hepta-O-acetyl-uzarin. Ac-Y2 = Hepta-O-acetyl-xysmalorin. Z = Gemisch von Z1 + Z2 = vermutliche Trisaccharidglykoside von Uzaringenin und Xysmalogenin.

*Untersuchung des Ätherextrakts.* Dieses Material wurde zuerst an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert, wobei vier Kristallisate F, V, W und X erhalten wurden, die aber noch alle Gemische darstellten. Ausserdem wurde ein höher polares, stark Xanthhydrol-positives Gemisch gewonnen, das die Stoffe A, B, C und D enthielt.

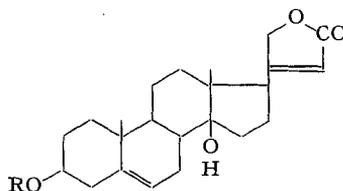
Das Kristallisat F war ein Gemisch von Uzaringenin (1) (F1) und Xysmalogenin (6) (F2). Ein Versuch zur Trennung der Acetylderivate durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] [8] gab kein völlig befriedigendes Resultat. Eine glatte Trennung der freien Gennine gelang durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  [24-26]<sup>11)</sup>. Die Reinheit der erhaltenen Präparate ist durch Massenspektren (Fig. 15, sowie Fig. 2 bei [27]) sichergestellt. Die Reinheit von Uzaringenin lässt sich relativ gut auch durch Farbreaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  prüfen, vgl. Tab. 3 und Fig. 13 u. 14.

Das Kristallisat V erwies sich als Gemisch von Sterolen, nach gas-chromatographischer Prüfung enthielt es Campesterol, Stigmasterol und  $\beta$ -Sitosterol; auf eine präparative Trennung wurde verzichtet.

Das Kristallisat W bestand aus mindestens zwei Komponenten, von denen die eine (W1) saure Natur besass und als Methyl ester gereinigt wurde; vielleicht handelt es sich um Betulinsäure-methylester. Die zweite Komponente (W2) war ein Neutralstoff, der nicht identifiziert werden konnte. W1 und W2 konnten auch ohne vorherige Veresterung durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  getrennt werden.



- 1 R = H = Uzaringenin [30]  
F. 230-246° [+ 14,0 Alk]
- 2 R = Ac [14] [8] F. 266-272° [+ 6 Chf]
- 3 R =  $\beta$ -D-Glucopyranosyl-Rest =  
Uzaringenin- $\beta$ -D-glucosid. Nicht rein isoliert.
- 4 R =  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ - (Disaccharidrest aus  
2 D-Glucose-Einheiten, vermutlich beide  
 $\beta$ -D-pyranosidisch gebunden) =  
Uzarin [12] [14]  
F. 266-270° [- 27 Py] [14]  
F. 191-195° [- 34,7 Py] [- 4,0 Alk]<sup>12)</sup>
- 5 R =  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_{17}$ - (Hepta-O-acetyl-  
Disaccharidrest aus 2 D-Glucose-Einheiten),  
amorph [- 7,0 Alk]<sup>12)</sup>



- 6 R = H = Xysmalogenin [31]  
F. 230-248° [+ 19 Alk] [14]  
F. 247-249° [+ 7,1 Alk]<sup>12)</sup>
- 7 R = Ac, F. 250-255° [- 5,9 Chf] [14] [8]
- 8 R =  $\beta$ -D-Glucopyranosyl-Rest =  
Xysmalomonosid [32] [29] [28]  
F. 256-258° [- 24,5 Py] [32]  
[- 29,9 Me-Chf-(1:1)] [23]
- 9 R =  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ - (wie bei 4) = Xysmalorin  
F. 220-224° [- 17,8 Py] [14]  
F. 218-227° [- 31,7 Py; - 3,4 Alk]<sup>12)</sup>
- 10 R =  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_{17}$ - (Hepta-O-acetyl-  
Disaccharidrest wie bei 5), amorph  
[- 7 Alk]<sup>12)</sup>

<sup>11)</sup> Diese Trennung wurde mit Material ausgeführt, das durch Fermentierung des Chf-Alk-(2:1)-Extraktes gewonnen worden war.

<sup>12)</sup> Exp. Teil dieser Arbeit.

Das nur in kleiner Menge erhaltene Kristallinat X war vermutlich ein Gemisch, das nicht weiter untersucht wurde.

Das durch nochmalige Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  gereinigte Konzentrat der Stoffe A, B, C und D (total ca. 0,5 g) wurde durch Chromatographie an viel feinem  $\text{SiO}_2$  nach *Duncan* [33] getrennt, wobei A, B und C in fast reiner aber amorpher Form, D zwar frei von A, B und C, aber vermutlich noch etwas andere Verunreinigungen enthaltend, isoliert wurden. Bei A–D handelt es sich um neue Glykoside, die sich von einem Pregnanderivat ableiten und die als Dilatoside A–D bezeichnet wurden. Über ihre Struktur wird in anschliessender Mitteilung berichtet.

*Untersuchung des Chloroform-Extrakts.* Dieses Material enthielt nach PC. (Fig. 7 d) insgesamt mindestens 11 *Kedde*-positive Stoffe, von denen F1, F2, H, I und K mit bekannten Cardenoliden identifiziert wurden (vgl. Tab. 2). G war vielleicht mit Corotoxigenin identisch. Durch einen Versuch wurde festgestellt, dass nach Fermentierung mit Glucosidase<sup>13)</sup> die Flecke O–R verschwinden, wobei sich die Menge von F deutlich anreichert. Die Stoffe, die den Flecken O–R entsprechen, dürften demnach Mono- oder Diglucoside von Uzarigenin, Xysmalogenin und den anderen genannten darstellen. Auf eine präparative Trennung wurde verzichtet; darum kann hier auch nichts darüber ausgesagt werden, welche Stoffe für die starke Xanthidrol-positive Reaktion verantwortlich sind.

*Untersuchung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts.* Dieses Material stellt bei weitem die Hauptmenge der gewonnenen Glykoside dar. Es enthielt vor allem Uzarin (4) und Xysmalorin (9), von denen ein grosser Teil durch direkte Kristallisation als Gemisch (entspr. dem früheren «Xysmalobin» [5] [6] [7]) abgetrennt werden konnte. *Tschesche & Brathge* [14] konnten ähnliche Gemische durch Chromatographie der Acetylverbindungen 5 und 9 an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  teilweise trennen. Wir haben diese Acetylverbindungen durch wiederholte Chromatographie an  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$  getrennt, wobei beide in reiner aber amorpher Form erhalten werden konnten. Verseifung mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol [34] lieferte die reinen krist. Glykoside Uzarin (Y1) (4) und Xysmalorin (Y2) (9), die mit authentischem Material aus *Xysmalobium undulatum* identisch waren. Ausserdem war ein Originalpräparat von «Urezin» [14], das uns Herr Prof. *Tschesche* vor längerer Zeit übersandt hatte, nach Smp., Wasserlöslichkeit, Farbreaktionen und Laufstrecke im PC. mit unserem Uzarin (4) identisch<sup>14)</sup>. Nach *Tschesche* u. Mitarb. [14] [15] soll «Urezin» als Aglykon 3-*epi*-Uzarigenin (= «Urezigenin») enthalten. Nach *Kuritzkes et al.* [8] kommt 3-*epi*-Uzarigenin im *Xysmalobium undulatum* nicht vor. Wir haben es in *X. dilatatum* auch nicht feststellen können.

Uzarin (4) enthält nach *Tschesche* u. Mitarb. [12] [14] als Zucker einen Disaccharidrest aus 2D-Glucose-Einheiten. Xysmalorin (9) enthält offenbar denselben Zucker, was sich auch darin ausdrückt, dass beide Glykoside im PC. und DC. praktisch gleiche

<sup>13)</sup> Wir verwendeten Cellulase, ein Präparat der *Schweizerischen Ferment AG*, Basel, für das auch hier bestens gedankt sei.

<sup>14)</sup> Für «Urezin» Tetrahydrat fanden *Tschesche & Brathge* [14] Smp. 185–192° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4,8^\circ$  ( $c = 1,04$  in Äthanol), während unser Uzarin Smp. 191–195° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -34,7^\circ$  ( $c = 0,97$  in Pyridin) sowie  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -4,0^\circ$  ( $c = 0,35$  in Alk) zeigte. Unser Uzarin war in Wasser leicht löslich, was auch *Tschesche & Brathge* als charakteristisch für ihr «Urezin» angeben. Möglicherweise war das Uzarinpräparat vom Smp. 266–270°, das *Tschesche & Brathge* aus Isopropanol erhielten, eine andere Kristallform desselben Stoffes.

Laufstrecken zeigen. Unsere Analysen würden allerdings besser auf Dihydrate von Trisaccharid-Derivaten passen. Ein Versuch, durch Acetolyse eines Gemisches von Uzarin und Xysmalorin den Zucker in Form von Octa-O-acetyl- $\beta$ -gentiobiose zu fassen, wie das in anderen Fällen, wo dieses Disaccharid vorliegt, gut gelungen ist [35], gab kein eindeutiges Resultat.

Nach Chromatographie konnte ein amorphes Produkt (Präp. AL-883) erhalten werden, das eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{24} = -9,0^\circ$  in Chf zeigte<sup>15</sup>). Es gab im DC. nur *einen* Fleck mit einer Laufstrecke genau wie Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-gentiobiopyranose (vgl. Exp. Teil; auch das entsprechende  $\beta$ -Derivat läuft im verwendeten System gleich). Es liess sich aber auch nach Impfen mit authentischem Material nicht kristallisieren, auch Impfen mit der Octa-O-acetyl- $\beta$ -D-gentiobiopyranose sowie mit Octa-O-acetyl- $\beta$ -D-cellobiose lieferte keine Kristalle. Wir vermuten, dass ein Octa-O-acetyl-derivat eines isomeren Disaccharids vorlag. Der Bau des Zuckers im Uzarin (4) und Xysmalorin (9) ist daher noch als unbestimmt zu betrachten.

Die Hauptmenge des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts wurde mit  $\beta$ -Glucosidase abgebaut, wobei weitgehender Abbau eintrat. Es entstand als Hauptprodukt ein Gemisch von Uzarigenin (F1) und Xysmalogenin (F2), das wie oben getrennt werden konnte. Daneben wurden Spuren von V, W und X sowie etwas stärker polaren Stoffen gebildet und merkliche Mengen von Uzarigenin-mono-D-glucosid (3) (S1) sowie Xysmalogenin-mono-D-glucosid (= Xysmalomonosid (8) (S2)), die als Mischkristallisat (S) gefasst wurden. Ihre Zusammensetzung wurde durch nochmalige Fermentierung ermittelt. Eine Probe des rohen Kristallisats von S (hauptsächlich 3 + 8) wurde auch einer energischen sauren Hydrolyse mit *Kiliani*-Mischung [36] unterworfen [37]. Als Zucker liess sich ausser sehr viel Glucose dabei nur eine Spur 6-Desoxyglucose nachweisen. Bei der Fermentierung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts sind die Dilatoside A, B, C und D nicht aufgetreten. Sie sind in der Pflanze offenbar nicht in Form von stark wasserlöslichen Gluco-Derivaten enthalten.

*Untersuchung des Chf-Alk-(3:2)-Extrakts.* Dieses polarste Material enthielt nach PC. (Fig.9) ausser dem Y noch einen polareren Fleck Z. Möglicherweise handelt es sich um Uzarosid (= Gluco-uzarin) und Gluco-xysmalorin; das erstgenannte wurde von *Tschesche & Brathge* [14] in amorpher Form aus «Uzaron» isoliert. Wir haben unser Material nicht weiter getrennt.

*Schlussfolgerungen.* Die Eigenschaften der isolierten Stoffe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es ist dort auch eine rohe Schätzung der in den Wurzeln wirklich vorhandenen Mengen gegeben. Daraus ist ersichtlich, dass Uzarin und Xysmalorin bei weitem die Hauptkomponenten des Gemisches darstellen. Daneben sind merkliche Mengen von freiem Uzarigenin und Xysmalogenin anwesend, sowie in kleinen bis sehr kleinen Mengen auch andere Cardenolide (besonders Genine) von denen keines präparativ isoliert wurde. In merklicher Menge kommen Xanthhydrol-positive Stoffe vor, von denen vier (die Dilatoside A, B, C und D) in reiner oder nahezu reiner Form gewonnen werden konnten. Obgleich es sich nicht um Cardenolide sondern um Pregnanderivate handelt (vgl. nächste Mitt.), geben diese Stoffe doch positive *Kedde*- und *Legal*-Reaktionen [38]. Es ist durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, dass ausser diesen vier Stoffen noch andere Xanthhydrol-positive Verbindungen in dem Gemisch

<sup>15</sup>) Wir danken Herrn Dr. *A. Lardon* auch hier bestens für die Ausführung dieses Versuchs.

Tabelle 2. Ausbeuten an isolierten Stoffen sowie rohe Schätzung der wirklich vorhandenen Mengen für alle nachgewiesenen Substanzen

| Name und Bezeichnung der Flecke                    | Smp. [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>16)</sup> | Kedde-Reak. [18] | Xanthydrol-Reak. [19] | isoliert in reiner Form <sup>17)</sup> | Schätzung der in 500 g Wurzeln wirklich vorhandenen Menge <sup>18)</sup> |       |
|--|---|------------------|-----------------------|--|--|-------|
|  |   |                  |                       | in mg                                  | in mg  | in %  |
| Dilatosid A  | amorph<br>[– 11,6 ± 2] (Chf)                  | +                | +                     | 15                                     | 150  | 0,03  |
| " B  | amorph<br>[– 10,5 ± 2] (Chf)                  | +                | +                     | 27                                     | 300  | 0,06  |
| " C  | amorph<br>[– 0,5 ± 2] (Chf)                   | +                | +                     | 50                                     | 500  | 0,1   |
| " D  | amorph  | +                | +                     | 9                                      | 100  | 0,02  |
| Uzaringenin (F1)                                   | 233–238°<br>[+ 9,6 ± 3] (Alk)                 | +                | –                     | 97                                     | 900  | 0,18  |
| Xysmalogenin (F2)                                  | 247–249°<br>[+ 7,1 ± 3] (Alk)                 | +                | –                     | 40                                     | 700  | 0,14  |
| G (ev. Corotoxigenin)                              | –   | +                | –                     | –                                      | 10   | 0,002 |
| H = Ascleposid                                     | –   | +                | –                     | –                                      | 50   | 0,01  |
| I = Pachygenol                                     | –   | +                | –                     | –                                      | 20   | 0,004 |
| K = Coroglaucigenin                                | –   | +                | –                     | –                                      | 50   | 0,01  |
| L (nicht identifiziert)                            | –   | +                | –                     | –                                      | 20   | 0,004 |
| M " "  | –   | +                | –                     | –                                      | 20   | 0,004 |
| N " "  | –   | –                | –                     | –                                      | 20   | 0,004 |
| O-R " "  | –   | +                | –                     | –                                      | 80   | 0,016 |
| T " "  | –   | –                | –                     | –                                      | 10   | 0,002 |
| U " "  | –   | –                | –                     | –                                      | 10   | 0,002 |
| V (Sterolgemisch)                                  | 139–147°<br>[+ 34,5 ± 2] (Chf)                | –                | –                     | 36                                     | 300  | 0,06  |
| W1-methylester = vermutl. Betulinsäure-methylester | 197–201°<br>[+ 4,3] (Chf)                     | –                | –                     | 3                                      | 30   | 0,006 |
| W2 (nicht isoliert)                                | –   | –                | –                     | –                                      | 20   | 0,004 |
| X (vermutl. nicht rein)                            | 135–140°                                      | –                | –                     | 39                                     | 300  | 0,06  |
| Y1 = Uzarin  | 191–195°<br>[– 34,8 Py; – 4,0 Alk]            | +                | –                     | 29                                     | 24000  | 4,8   |
| Y2 = Xysmalorin                                    | 218–227°<br>[– 31,7 Py; – 3,4 Alk]            | +                | –                     | 33                                     | 18000  | 3,6   |
| Z (nicht isoliert, vermutl. Z1 + Z2)               | –   | +                | –                     | –                                      | 1000   | 0,2   |

enthalten waren. Alles spricht aber dafür, dass die anwesenden Cardenolide frei von 2-Desoxyzuckern sind und dass die letzteren vorwiegend oder ausschliesslich an die Pregnanderivate gebunden sind. – Die vorgefundenen Cardenolide entsprechen weitgehend denjenigen, die früher in den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* festgestellt wurden. *Tschesche & Snatzke* [17] hatten im «Uzaron» auch die Anwesenheit kleiner

<sup>16)</sup> Eigene Werte; Literaturwerte vgl. Formelseite.

<sup>17)</sup> Die meisten Kristallisate sind nur aus einem Teil der 500 g Wurzeln isoliert worden.

<sup>18)</sup> Rohe Schätzung auf Grund der Ausbeuten und der Stärke der Flecke in Chromatogrammen.

Mengen von Pregnanderivaten festgestellt und zwar die  $\beta$ -D-Glucoside von 5 $\alpha$ -Pregnanolon und  $\Delta^5$ -Pregnenolon, von denen beide auch in den Wurzeln von *Xysmalobium undulatum* [17] nachgewiesen werden konnten. Der Hauptunterschied zwischen den Inhaltsstoffen der genannten zwei Pflanzen besteht somit darin, dass nur *Xysmalobium dilatatum* merkliche Mengen von Esterglykosiden enthält, die sich von stark hydroxylierten Pregnanderivaten ableiten und die mit 2-Desoxyzuckern glykosidisch verknüpft sind.

Für die Unterscheidung von Uzarigenin und Xysmalogenin sind u. a. die Färbungen mit 84-proz.  $H_2SO_4$  [39] sehr nützlich (vgl. Tab. 3). Sie können teilweise auch zur Unterscheidung von Glykosiden dieser Genine benützt werden, hier sind sie aber durch die von den Zuckern hervorgerufene Braunfärbung überlagert. Den genauesten Vergleich erlaubt der direkte Vergleich der UV.-Spektren in 84-proz.  $H_2SO_4$  [40], wobei aber die Färbung sich mit der Zeit etwas ändert. Die besten Unterschiede ergeben sich bei Beobachtung nach 1 $\frac{1}{2}$  und 48 Std., vgl. Fig. 13 u. 14. Wie ersichtlich gaben beide Stoffe ein Maximum bei ca. 233 nm, das auch im Spektrum des Digitoxigenins auf-

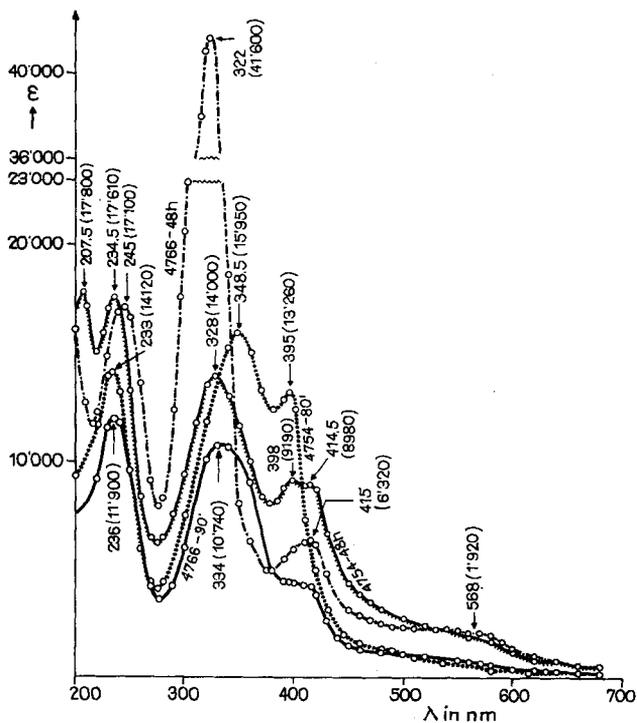


Fig. 13. UV.-Absorptionsspektrum in 84-proz.  $H_2SO_4$ <sup>19)</sup>

|                        |   |            |              |
|------------------------|---|------------|--------------|
| Kurve 4754-80          | = | Uzarigenin | nach 80 Min. |
| " 4754-48 <sup>h</sup> | = | "          | " 48 Std.    |
| " 4766-90              | = | Uzarin     | " 90 Min.    |
| " 4766-48 <sup>h</sup> | = | "          | " 48 Std.    |

<sup>19)</sup> Aufgenommen von Herrn K. Aegerter auf einem Beckmann-Spektralphotometer Modell DK-2. Digitoxigenin gab nach 90 Min. eine ähnliche Kurve wie Uzarigenin. Die Hauptmaxima lagen bei 233, 353 und 401 nm, letzteres zeigte die grösste Intensität.

tritt. Ein charakteristisches Maximum geben Digitoxigenin bei 400 nm und Uzarigenin bei 395 nm. Nach längerem Stehen erscheint ein zusätzliches Maximum bei ca. 415 nm resp. 419 nm. Beim Xysmalogenin findet sich nach 90 Min. ein deutliches Maximum bei 421,5 nm, das bei längerem Stehen nur wenig nach etwas kleineren Wellen (414 nm) verschoben wird. Gleiche Maxima liessen sich bei den Glykosiden (Uzarin und Xysmalorin) feststellen.

Tabelle 3. Farbreaktionen in 84-proz.  $H_2SO_4$  [39] auf weisser Porzellan-Tüpfelplatte

| Zeit in Min. | Uzarigenin               | Xysmalogenin               |
|--------------|--------------------------|----------------------------|
| 0-1          | zitronengelb             | orange                     |
| 20           | gelb mit orangem Rand    | hellorange                 |
| 60           | " " rotviolettem Rand    | gelborange mit grünem Rand |
| 150          | braunrot mit grünem Rand | braun mit grünem Rand      |
| 24 Std.      | rötlich braun verbleicht | intensiv grünblau          |

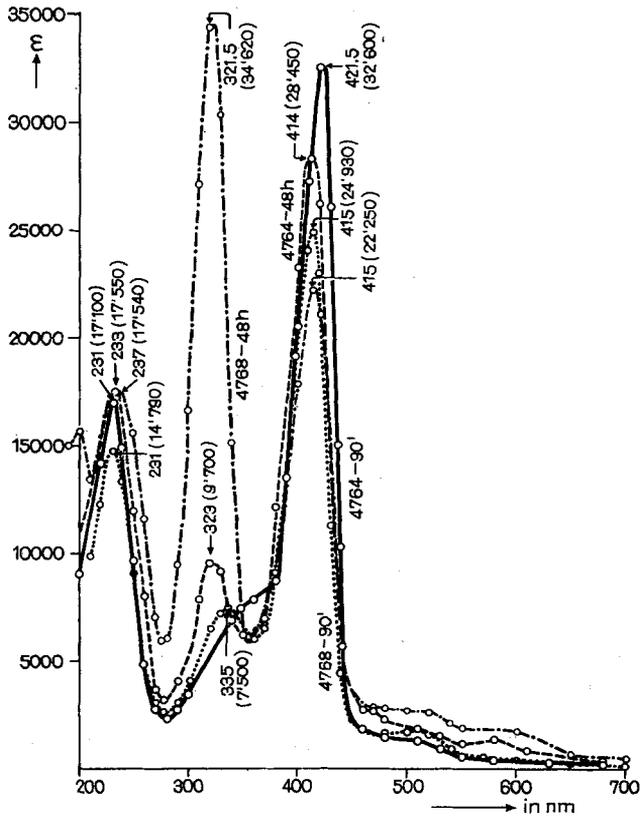


Fig. 14. UV.-Absorptionsspektrum in 84-proz.  $H_2SO_4$ <sup>19)</sup>

- Kurve 4764-90 = Xysmalogenin nach 90 Min.
- " 4764-48<sup>h</sup> = " " 48 Std.
- " 4768-90 = Xysmalorin " 90 Min.
- " 4768-48<sup>h</sup> = " " 48 Std.

Sehr deutlich unterscheiden sich Uzarigenin und Xysmalogenin im Massenspektrum. Wir geben als Fig. 15 dasjenige des Uzarigenins. Im Spektrum des Xysmalogenins (vgl. Fig. 2 in [27]) liegen alle wichtigen Spitzen um 2 Masseneinheiten tiefer.

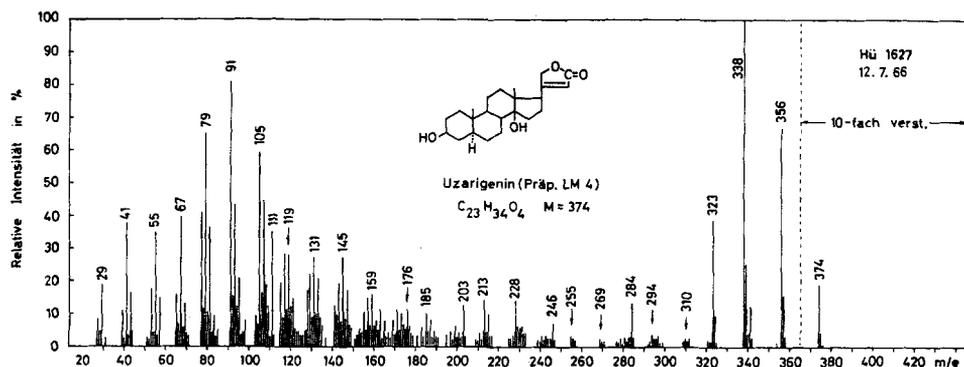
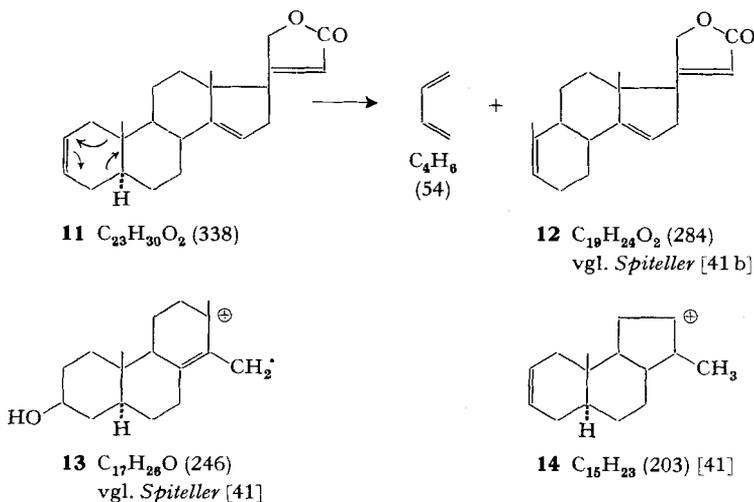


Fig. 15. Massenspektrum von Uzarigenin (Präp. LM-4),  $C_{23}H_{34}O_4$  ( $M = 374$ ), Smp. 233–238<sup>o</sup><sub>20</sub>)  
 Versuchswise Zuordnung: 374 =  $M$ ; 356 =  $M - H_2O$ ; 341 =  $356 - CH_3$  ( $m^* = 327$ ; ber.: 326,6);  
 338 = **11** =  $356 - H_2O$  ( $m^* = 321$ ; ber.: 320,9), und vielleicht (?) 374 =  $2H_2O$  ( $m^* = 306$ ; ber.:  
 305,5); 323 =  $338 - CH_3$  ( $m^* = 309$ ; ber.: 308,7); 284 = **12**; 246 = vermutlich **13**; 228 = **13** –  
 $H_2O$ ; 213 =  $228 - CH_3$ ; 203 = vermutlich **14** ( $C_{15}H_{23}$ )



Wir danken dem Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit, Bern, für einen Beitrag zur Beschaffung des Pflanzenmaterials und dem Schweizerischen Nationalfonds für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Die eine von uns (L. M.) dankt ferner der Stipendienkommission Basel-Stadt für ein Stipendium, das ihr die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

<sup>20</sup>) Wir danken Herrn Dr. H. Hürzeler, Physikalabor der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums. Es wurde mit einem Atlas-Massenspektrometer Modell CH4 mit Direkt-Einlass-System, Ofen-Ionenquelle TO4 und SEV-Auffänger, bei 70 eV aufgenommen.  $m^*$  sind metastabile Ionen.

**Experimenteller Teil**

**1. Allgemeine Angaben.** – Es werden die folgenden *Abkürzungen* benützt: AcOH = Eisessig, Ac<sub>2</sub>O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DC. = Dünnschichtchromatographie u. Dünnschichtchromatogramm(e), Di = Dioxan, Eg = Äthylacetat, Fmd = Formamid, Fr. = Fraktion(en), Me = Methanol, Mfmd = Monomethylformamid, ML. = eingedampfte Mutterlauge, n. u. = nicht untersucht, PC. = Papierchromatographie u. Papierchromatogramm(e), Pe = Petroläther, Pn = Pentan, iPr = Isopropanol, Py = Pyridin, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, W = Wasser. Bei Gemischen beziehen sich die Verhältniszahlen immer auf Volumina.

Alle *Smp.* wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. ± 2°, darüber ca. ± 3°. *Substanzproben zur Drehung* wurden 1 Std. bei 60° bei 0,01 Torr getrocknet.

Die *Adsorptions-Chromatographien* wurden nach dem Durchlaufverfahren an SiO<sub>2</sub> «Merck», Korngrösse 0,05–0,20 mm, durchgeführt. Ausführung der *Kedde*-Reaktion [18], der Xanthhydrolyse-Reaktion [19], der Prüfung der Phenole [21] und auf gebundene, in 2-Stellung hydroxylierte Zucker [42] nach früherer Literatur.

Zur Bereitung der SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Platten wurden 3 g AgNO<sub>3</sub>, fein gepulvert, mit 10 g SiO<sub>2</sub> G und 20 ml W gut gemischt. Die Platten wurden mit dieser Suspension bestrichen und 2 Std. bei 120° aktiviert. – Zur Bereitung des SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Adsorbens für präp. Chromatographie wurden 15 g

Tabelle 4. *Chromatographie von 5,57 g Ae-Extrakt an 1 kg SiO<sub>2</sub>*<sup>21)</sup>

| Fr.-Nr. | Eluiermittel<br>350 ml/Fr./<br>5 Std. | Menge<br>in mg | Kedde-<br>Reak-<br>tion | Xynthy-<br>drol-R. | Eindampfrückstand      |                                     |                         |  |  |
|---------|---------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--|--|
|         |                                       |                |                         |                    | Kristalle              | Smp.                                | weitere<br>Verarbeitung |  |  |
|         |                                       |                |                         |                    | Men-<br>ge<br>in<br>mg | Flek-<br>ke<br>im<br>DC.            |                         |  |  |
| 1– 7    | Cy-iPr-(19:1)                         | 95             | –                       | (+)                | –                      |                                     |                         | n. u.                                    |  |
| 8– 9    | " " "                                 | 676            | –                       | –                  | 44                     | V                                   | 139–147°                | zur Gas-<br>Chromatographie              |  |
| 10– 15  | " " "                                 | 184            | –                       | –                  | 37                     | W                                   | 290–294°                | Methylierung u.<br>Trennung              |  |
| 16– 23  | " " "                                 | 265            | (+)                     | –                  | –                      | Ge-<br>misch                        | –                       | n. u.                                    |  |
| 24– 28  | " " -(9:1)                            |                |                         |                    | –                      | "                                   | –                       | "  |  |
| 29– 32  | " " "                                 | 399            | (+)                     | (+)                | –                      | –                                   | –                       | "  |  |
| 33– 46  | " " "                                 | 622            | (+)                     | +++                | 48                     | X                                   | 135–140°                | UV., IR.                                 |  |
| 47– 48  | " " "                                 | 21             | +                       | +++                | –                      | –                                   | –                       |  |  |
| 49– 55  | " " -(4:1)                            | 638            | +++                     | (+)                | –                      | F                                   | –                       | Acetylierung u.<br>Trennung              |  |
| 56– 64  | " " "                                 | 290            | +                       | +++                | –                      | –                                   | –                       | n. u. (enthält<br>kein A, B, C und<br>D) |  |
| 65– 72  | " " -(7:3)                            |                |                         |                    | –                      |                                     |                         |  |  |
| 73–108  | " " "                                 | 1226           | +                       | +++                | –                      | ent-<br>hält<br>A, B,<br>C und<br>D | –                       | Trennung durch<br>Chromatographie        |  |
| 109–113 | Me                                    | 960            | +++                     | +++                | –                      | –                                   | –                       | n. u.                                    |  |
| Total   |                                       | 5376           |                         |                    |                        |                                     |                         |  |  |

<sup>21)</sup> In Klammern schwache Flecke bzw. schwache Farbreaktionen.

AgNO<sub>3</sub>, fein gepulvert, mit 50 g SiO<sub>2</sub> gemischt mit 100 ml W eine Std. auf 100° erhitzt, im Vakuum (Rotationsverdampfer) getrocknet und 16 Std. bei 120° aktiviert.

Die Bestimmung der Drehungen erfolgte z. T. auf einem photoelektrischen *Perkin-Elmer-141*-Polarimeter.

**2. Extraktion der Wurzeln und Vortrennung der Extrakte.** – 500 g der gut getrockneten und fein gepulverten Wurzeln wurden in 2,5 l mit CO<sub>2</sub> gesättigtem W und 10 ml To gut vermischt und 12 Std. unter CO<sub>2</sub> bei 20° stehengelassen. Nach Zusatz von 2,5 l Alk wurde 30 Min. auf 60° erhitzt und anschliessend nach Vorschrift [6] (total 9mal mit Alk von steigender Konzentration) extrahiert, mit Pb(OH)<sub>2</sub> (aus 500 g Pb(OAc)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O) gereinigt und zum Schluss fraktioniert aus W ausgeschüttelt. Erhalten wurden die in Tab. 1 angegebenen Mengen Extrakte.

**3. Untersuchung des Ätherextrakts.** – 5,57 g Ae-Extr. (entspr. 336 g Wurzeln) wurden an 1 kg SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Resultat vgl. Tab. 4.

Die Fr. 8–9 gaben aus Ae-Me 44 mg *Sterolgemisch* (V) in Plättchen vom Smp. 139–147°. Nach Gas-Chromatographie<sup>22)</sup> lag ein *Gemisch von Campesterol, Stigmasterol und β-Sitosterol* im Verhältnis von ca. 10:40:50 vor.

Die Fr. 10–15 gaben aus Ae-Me 37 mg *Kristallinat W*, Smp. 290–294°,  $[\alpha]_D^{25} = +34,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,15$  in Chf). Dieses zeigte im DC. (SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>) zwei Flecke (W1 und W2), von denen der weniger polare (W1) bei Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in noch rascher laufendes Material (Methylester) überging. Zur Trennung wurden 14 mg Kristallinat W mit ätherischer Diazomethanlösung 10 Min. stehengelassen. Das Rohprodukt (12 mg) wurde an 10 g SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Die mit Chf eluierten Anteile (5,6 mg) gaben Ae-Pe 2 mg Methylester (Präp. LM-19) in farblosen Nadeln, Smp. 197–201°,  $[\alpha]_D^{20} = +4,3^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,14$  in Chf). Es handelt sich möglicherweise um *Betulinsäuremethylester* (n. u.).

Die mit Chf-iPr-(95:5) eluierten Anteile (3,3 mg) waren amorph und zeigten im DC. nur noch den W1-Fleck.

Die Fr. 33–46 von Tab. 4 gaben aus Ae-Me 48 mg *Kristallinat X*, Smp. 135–140°. Die Kristalle zeigten weder bei der *Kedde*- noch bei der *Xanthhydrol*-Reaktion eine Färbung (n. u.).

Die Fr. 49–55 liessen sich aus Me kristallisieren, aber die Kristalle zeigten, wie das Rohprodukt, im DC. (SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>) zwei Flecke, *F1 (Uzarigenin)* und *F2 (Xysmalogenin)*. Die präparative Trennung von F1 und F2 an SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> ist weiter unten beschrieben.

*Trennung der Stoffe A, B, C und D.* Die Fr. 73–108 von Tab. 4 (1,22 g) wurden durch Chromatographie an 50 g SiO<sub>2</sub> vorgereinigt (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5. *Vorreinigung des Gemisches von A, B, C und D an SiO<sub>2</sub>*

| Fr.-Nr.       | Eluiermittel<br>100 ml/Fr./30' | Menge<br>in mg | Eindampfrückstand          |                          |                        |
|---------------|--------------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|
|               |                                |                | <i>Kedde</i> -<br>Reaktion | Xanthhydrol-<br>Reaktion | weitere Verarbeitung   |
| 1– 3          | Chf-Me-(99:1)                  | 18             | –                          | +++                      | n. u.                  |
| 4             | " " "                          | 538            | +                          | +++                      | Chromatographie Tab. 6 |
| 5– 6          | " " "                          | 444            | +                          | +++                      | n. u.                  |
| 7–12          | " " -(98:2)                    |                |                            |                          |                        |
| 13–17         | " " -(95:5)                    | 81             | +                          | +                        | n. u.                  |
| 18–22         | " " -(93:7)                    |                |                            |                          |                        |
| Total eluiert |                                | 1081           |                            |                          |                        |

Prüfung im DC. (System Cy-An-(1:1) und im PC. (System Be-Cy-(1:1)/Mfmd) zeigte, dass die Fr. 1–3, 5–12 und 13–22 aus unübersichtlichen Gemischen bestanden, während die Fr. 4 nur die

<sup>22)</sup> Benützt wurde ein Gas-Chromatograph *F & M*, Modell 700 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor, mit He als Treibgas ca. 30 ml/Min. Säule 6 ft × 1/8", 10% Se-30 auf 80–100 mesh Diatoport S,  $t = 275^\circ$ . Die Retentionszeiten betragen 29,8 Min (Campesterol); 31,5 Min. (Stigmasterol) und 35,9 Min. (β-Sitosterol). Zur Identifizierung wurden authentische Proben beigemischt.

Komponenten A, B, C und D enthält. Dieses Material wurde nochmals an 300 g SiO<sub>2</sub> nach *Duncan* [33] chromatographiert (vgl. Tab. 6).

Tabelle 6. *Trennung von 290 mg A, B, C und D-Gemisch (Fr. 4 von Tab. 5) an 300 g SiO<sub>2</sub>*

| Fr.-Nr. | Eluiermittel | Menge<br>in mg | Eindampfrückstand |                         |
|---------|--------------|----------------|-------------------|-------------------------|
|         |              |                | Flecke<br>im DC.  | weitere<br>Verarbeitung |
| 1–59    | Cy-An-(2:1)  | 13             | –                 | n. u.                   |
| 60–68   | ” ” ”        | 15             | A                 | Endprodukt              |
| 69–83   | ” ” ”        | 31             | A, B              | milde Hydrolyse         |
| 84–89   | ” ” ”        | 27             | B                 | Endprodukt              |
| 90–106  | ” ” ”        | 42             | B, C              | milde Hydrolyse         |
| 107–112 | ” ” ”        | 32             | (B), C            | n. u.                   |
| 113–125 | ” ” ”        | 50             | C                 | Endprodukt              |
| 126–154 | ” ” ”        | 40             | C, D              | milde Hydrolyse         |
| 155–165 | ” ” ”        | 9              | D                 | Endprodukt              |
| 166–249 | ” ” ”        | 15             | Gemisch           | n. u.                   |
| Total   |              | 274            |                   |                         |

Von den reinen Präparaten zeigten: *Dilatosisid A*:  $[\alpha]_D^{25} = -11,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,75$  in Chf); *Dilatosisid B*:  $[\alpha]_D^{25} = -10,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,93$  in Chf); *Dilatosisid C*:  $[\alpha]_D^{25} = -0,4^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,685$  in Chf).

**4. Fermentierung des Chloroform-Extrakts.** – 30 mg Chf-Extr. wurden in 1 ml Me gelöst, mit 5 ml W versetzt und das Me im Vakuum entfernt. Zur wässrigen Lösung wurden 30 mg «Cellulase»<sup>13)</sup>, 5 mg AcOH und 2 Tropfen To gegeben und unter öfterem Durchschütteln 4 Tage bei 35° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung [42] gab 20 mg chloroformlösliches Rohprodukt, das im DC. die Flecke O–R nicht mehr enthält, dagegen eine deutliche Anreicherung des F-Flecks zeigte.

**5. Untersuchung des Chf-Alk-(2:1)-Extrakts.** – Dieses Material gab aus Alk-Ae Kristalle (Y) vom Smp. 184–191°, die im PC. (System To-Bu-(1:1)/W, 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std.) nur *einen* Fleck zeigten; sie bestanden aber aus einem Gemisch von Uzarin (Y1) und Xysmalorin (Y2). (Nachweis nach Acetylierung und Chromatographie an SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> sowie durch Fermentierung.)

*Präparative Trennung von Uzarin-Xysmalorin.* 540 mg Kristalliat Y vom Smp. 184–191° wurden in 18 ml abs. Py und 14,4 mg Ac<sub>2</sub>O 48 Std. bei 35° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 730 mg rohes Neutralprodukt. Dieses zeigte im DC. an SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub> zwei sehr nahe aneinander laufende Hauptflecke. Zur Trennung wurde das Gemisch in mehreren Portionen an einer SiO<sub>2</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Säule (vgl. allg. Angaben) chromatographiert. Über das Resultat orientiert Tab. 7.

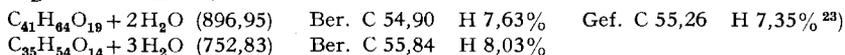
Tabelle 7. *Chromatographie von 230 mg Acetatgemisch von Uzarin und Xysmalorin an 240 g SiO<sub>2</sub>/72 g AgNO<sub>3</sub>*

| Fr.-Nr.       | Eluiermittel<br>20 ml/Fr./20' | Menge<br>in mg | Eindampfrückstand                                       |  |
|---------------|-------------------------------|----------------|---|--|
|               |                               |                | Flecke im DC.<br>(SiO <sub>2</sub> -AgNO <sub>3</sub> ) | weitere Verarbeitung                         |
| 1–33          | Chf-iPr-Eg-(97:2:1)           | 10             | n. u.   | –  |
| 34            | ” ” ” ”                       | 6              | ”   | –  |
| 35–36         | ” ” ” ”                       | 28             | Ac-Y 1  | rein zur Verseifung                          |
| 37–40         | ” ” ” ”                       | 88             | Ac-Y 1,<br>Ac-Y 2                                       | nochmalige Trennung                          |
| 41–45         | ” ” ” ”                       | 96             | Ac-Y 2  | Entfernung von Ag-Resten,<br>dann Verseifung |
| Total eluiert |                               | 228            |   |  |

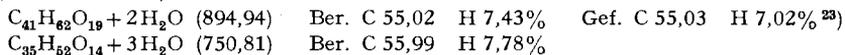
Die Fr. 35-36 wurden zur Entfernung von Ag-Resten in Chf gelöst, mit W gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. In den Fr. 41-45 gelang dies nicht vollständig. Daher wurde das Material in Eg gelöst, durch eine Säule von 50 g  $\text{SiO}_2$  filtriert. Das Filtrat war frei von Ag-Resten und lieferte ca. 65 mg Rückstand (reines Y 2).

Genau gleich wurde der Rest des Acetatgemisches getrennt und ebenso die Mischfraktionen, wobei jedesmal eine neue Säule bereitet werden musste. Nach 8maliger Chromatographie wurden 105 mg reines *Hepta-O-acetyl-uzarin* (Ac-Y 1),  $[\alpha]_D^{25} = -7,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,42$  in Alk), und 132 mg reines *Hepta-O-acetyl-xysmalorin* (Ac-Y 2),  $[\alpha]_D^{25} = -6,9^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,35$  in Alk), erhalten; beide blieben amorph.

*Reines Uzarin aus dem Hepta-O-acetylderivat.* 76 mg Hepta-O-acetyl-uzarin wurden in 7,6 ml Me gelöst, mit 76 mg  $\text{KHCO}_3$  in 2,1 ml W versetzt und 2 Tage bei  $25^\circ$  stehengelassen. Dann wurde das Me im Vakuum entfernt, die verbliebene Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesättigt und 5mal mit je 15 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Trocknen und Eindampfen im Vakuum gab 53 mg Rohprodukt. Aus iPr reines Präp. LM-8 in körnigen Kristallen, Smp.  $191-195^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -34,7^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,97$  in Py) sowie  $[\alpha]_D^{25} = -4,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,35$  in Alk).



*Reines Xysmalorin aus dem Hepta-O-acetylderivat.* 104 mg Hepta-O-acetyl-xysmalorin wurden genau wie oben verseift und gaben 70 mg Rohprodukt. Aus Me 51 mg reines Xysmalorin (Präp. LM-9) in farblosen Prismen, Smp.  $218-227^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -31,7^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,9$  in Py);  $[\alpha]_D^{25} = -3,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,32$  in Alk).



*Fermentativer Abbau von Uzarin.* 10 mg Uzarin wurden wie oben beschrieben mit 10 mg «Cellulase»<sup>13)</sup> 48 Std. bei  $35^\circ$  fermentiert. Die Aufarbeitung gab 5 mg Chf-lösliches Material. Aus Me-Ae 3 mg krist. *Uzarigenin*, Smp.  $233-243^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +6,9^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,174$  in Alk). Nach PC. und DC. (auf  $\text{SiO}_2$ - $\text{AgNO}_3$ ) identisch mit authentischem Material.

*Fermentativer Abbau von Xysmalorin.* 10 mg Xysmalorin wurden wie oben abgebaut und lieferten 6 mg Chf-lösliches Material. Aus Me-Ae 4 mg *Xysmalogenin* in farblosen Nadeln, Smp. 247 bis  $251^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +5,6^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,23$  in Alk). Nach PC. und DC. (auf  $\text{SiO}_2$ - $\text{AgNO}_3$ ) identisch mit authentischem Material.

*Fermentativer Abbau von rohem Chf-Alk-(2:1)-Extrakt.* 30 g Chf-Alk-(2:1)-Extrakt wurden in 1,5 l W mit 15 ml To, 1,5 ml AcOH und 30 g «Cellulase»<sup>13)</sup> 7 Tage unter  $\text{CO}_2$  bei  $35^\circ$  unter gelegentlichem Umschütteln fermentiert. Die Aufarbeitung [42] gab 3,2 g Ae-Auszug (= Ae-Extr. F) 8,5 g Chf-Auszug (= Chf-Extr. F) und 3,7 g Chf-Alk-(2:1)-Auszug (= Chf-Alk-Extr. F). Der Ae-Extr. F

Tabelle 8. *Chromatographie von 100 mg Uzarigenin-Xysmalogenin-Gemisch an 65 g  $\text{SiO}_2$ - $\text{AgNO}_3$ -(10:3)*

| Fr.-Nr. | Eluiermittel<br>12 ml/Fr./12' | Menge<br>in mg                     | Eindampfrückstand |                           |
|---------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------------------|
|         |                               |                                    | Flecke im<br>DC.  | weitere Ver-<br>arbeitung |
| 1-9     | Chf-iPr-(95:5)                | 15                                 | -                 | -                         |
| 10-11   | " " "                         | 49                                 | F1                | Endprodukt                |
| 12-14   | " " "                         | 10                                 | F1, F2            | n. u.                     |
| 15-17   | " " "                         | 36                                 | F2                | Endprodukt                |
| 18-22   | " " "                         | 8                                  | -                 | n. u.                     |
| Total   |                               | 118 (noch $\text{AgNO}_3$ -haltig) |                   |                           |

<sup>23)</sup> Ultramicroanalyse, ausgeführt mit ca. 0,8 mg Substanz unter der Leitung von Herrn Dr. H. Wagner im Mikroanalytischen Laboratorium der J. R. Geigy AG., Basel, auf einem Perkin-Elmer-Elemental-Analyser, Modell 240, wofür auch hier bestens gedankt sei.

enthielt nach DC. zur Hauptsache Uzarigenin und Xysmalogenin, daneben noch wenig V, W und X; das Material wurde aber nicht getrennt. Der Chf-Extr. F enthielt nach DC. praktisch nur Uzarigenin und Xysmalogenin; V, W und X waren nur in Spuren anwesend. Die Trennung ist unten beschrieben. Der Chf-Alk-(2:1)-Extr. F lieferte aus Me-Ae 800 mg *Kristallisat S* in farblosen Nadeln, Smp. 263–268° (Untersuchung siehe unten).

*Präparative Trennung des Uzarigenin-Xysmalogenin-Gemisches.* 100 mg Chf-Extr. aus fermentativem Abbau des Chf-Alk-(2:1)-Extr. wurden an 65 g  $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ -(10:3) chromatographiert. Über das Resultat orientiert Tab. 8.

Die Fr. 10–11 wurden zur Entfernung von Ag-Resten zwischen Chf und W verteilt. Die Chf-Lösung gab 44 mg Rückstand. Aus Me-Ae 33 mg reines *Uzarigenin* in farblosen Nadeln. Smp. 233 bis 238°,  $[\alpha]_D^{25} = +9,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,92$  in Alk). Nach Misch-Smp., PC., DC. ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ), Farb-reaktion mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie IR.-Spektrum identisch mit authentischem Uzarigenin. Massenspektrum vgl. Fig. 15.

Die Fr. 15–17 gaben nach Verteilung zwischen Chf und W 3 mg Chf-löslichen Rückstand. Aus Me-Ae 17 mg farblose Nadeln von *Xysmalogenin*, Smp. 247–249°,  $[\alpha]_D^{25} = +7,05^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,475$  in Alk). Nach Misch-Smp., PC., DC. ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ) sowie IR.-Spektrum identisch mit authentischem Material. Das Massenspektrum dieses Präparats (LM-5) wurde bereits früher [27 b] publiziert.

Total wurden 300 mg Gemisch so getrennt, wobei 97 mg reines Uzarigenin und 40 mg reines Xysmalogenin erhalten wurden.

*Untersuchung des Kristallisats S.* Dieses Material zeigte im PC. nur einen Fleck, dessen Laufstrecke mit Xysmalomonosid (= Xysmalogenin- $\beta$ -D-glucosid (8) [32] übereinstimmt; es handelte sich aber um ein Gemisch aus Uzarigenin- $\beta$ -D-glucosid (3) mit 8, wie aus dem Resultat der Fermentierung hervorgeht.

*Fermentativer Abbau von Kristallisat S.* 50 mg Kristallisat S wurde in 10 ml W aufgeschlemmt, mit 10 mg AcOH, einer Spur To und 50 mg Cellulase<sup>13</sup>) versetzt, 7 Tage bei 35° unter  $\text{CO}_2$  fermentiert. Die Aufarbeitung gab 10 mg Chf-lösliches Material und 20 mg Chf-Alk-(2:1)-lösliches Material. Das erstere bestand nach DC. ( $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ ) aus Uzarigenin und Xysmalogenin. Eine Probe des Chf-Alk-(2:1)-löslichen Materials wurde mit *Kilian*-Mischung energisch hydrolysiert, worauf sich durch PC. und Papierelektrophorese [43] neben viel Glucose auch etwas 6-Desoxyglucose nachweisen liess.

*Acetolyse von Uzarin-Xysmalorin-Gemisch.* 130 mg Kristallisat Y vom Smp. 184–191° wurden wie oben acetyliert und das Rohprodukt (170 mg) in 5 ml  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 120 mg frisch geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$   $\frac{1}{2}$  Std. auf 100° erhitzt. Nach Erkalten wurde auf Eis gegossen, 4 Std. bei 0° stehengelassen, mit festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fast neutralisiert und mit Chf-Ae-(1:3) ausgeschüttelt. Die mit W und Sodaa-lösung gewaschenen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 194 mg Rohprodukt, das an 12 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde, wobei allen zum Eluieren verwendeten Lösungsmitteln 1–2% Äthylacetat zugesetzt wurde, um die Verseifung einzuschränken.

Die mit Be-Ae-(98:2) eluierten Anteile gaben 22 mg *Kedde*-positives Material, das nach PC. (Be-Cy-(1:4))/Fmd aus O-Acetyl-anhydro-uzarigenin bestand.

Die mit Be-Ae von 15–30% Ae-Gehalt eluierten Anteile (*Kedde*-negativ) gaben 28 mg Präp. AL-883; im DC. gab es nur einen Fleck mit gleicher Laufstrecke wie Octa-O-acetyl- $\alpha$ -gentiobiose.

Weitere mit Be-Ae-(1:1), Ae und Chf eluierten Fr. gaben nur 8 mg Rohprodukt (n. u.).

Die mit Chf-Me-(99:1) eluierten Anteile (44 mg, offenbar doch durch Verseifung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entstanden) wurden mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  und abs. Py (20 Std. bei 20° und 1 Std. bei 70°) acetyliert. Sie lieferten dann noch Material, das im DC. den Fleck von AL-883 zeigte.

Sämtliche Fraktionen aus zwei Ansätzen, die im DC. den AL-883 Fleck zeigten, wurden vereinigt (76 mg) und nochmals an 20 g Silicagel chromatographiert.

Die mit Be-Ae-(80:20) eluierten Anteile (22 mg) gaben im DC. einen sehr rasch wandernden Fleck (n. u.).

Die mit Be-Ae-(80:20) bis -(60:40) eluierten Anteile gaben 5 mg Rohprodukt, das im DC. einen Fleck mit der Laufstrecke von Penta-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose zeigte (n. u.).

Die weiteren mit Be-Ae-(60:40) bis -(50:50) eluierten Anteile (22 mg) zeigten im DC. einen Fleck, der zwischen Penta-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose und Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-gentiobiose lief (n. u.).

Die weiteren mit Be-Ae-(45:55) bis -(20:80) eluierten Fr. gaben 22 mg Präp. AL-883,  $[\alpha]_D^{24} = -9,0^\circ$  ( $c = 0,884$  in Chf), das im DC. gleich lief wie Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-gentiobiose. Es konnte auch nach Impfen mit diesem Stoff sowie seinem  $\beta$ -Isomeren, auch nicht nach Impfen mit Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-cellobiose kristallisiert werden<sup>24</sup>).

Die weiteren mit Ae und Chf eluierten Anteile gaben nur noch 0,8 mg Material, das im DC. langsamer lief als AL-883.

*Zweiter Versuch mit Trennung ohne Anwendung von  $Al_2O_3$ .* 102 mg Kristalliat Y wurden wie oben acetyliert und acetyliert. Das Rohprodukt (168 mg) wurde an 8 g  $SiO_2$  chromatographiert.

Die mit Be-Ae-(90:10) eluierten Anteile (23 mg, *Kedde*-positiv) bestanden nach DC. vorwiegend aus O-Acetyl-anhydro-uzarigenin und O-Acetyl-anhydro-xysmalogenin (n. u.).

Die mit Be-Ae-(80:20) eluierten Anteile (92 mg) gaben aus Ae 36 mg krist. Präp. AL-892 vom Smp. 130–132°,  $[\alpha]_D^{25} = -8,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,409$  in Chf), *Kedde*-negativ; DC. vgl. unten.

Die weiteren mit Ae, Chf und Chf-Me-(98:2) eluierten Anteile (16,5 mg) enthielten nur stärker polares Material (n. u.).

Die ML. von Präp. AL-892 (73 mg) wurde an  $Al_2O_3$  chromatographiert, wobei offenbar wieder viel Material zerstört (verseift?) wurde. Es liessen sich keine Kristalle von AL-892 mehr isolieren aber 12 mg amorphes Produkt, das im DC. nur den Fleck von AL-883 zeigte.

*Vergleich im DC.* Auf  $SiO_2$  im System Eg-Cy-(3:2) zeigten die verschiedenen Präparate, die nebeneinander gleichzeitig gelaufen waren, die folgenden Laufstrecken:

|  |        |
|--|--------|
| Penta-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucopyranose    | 134 mm |
| Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-gentiobiopyranose | 94 "   |
| " " " - $\beta$ -D-"                         | 94 "   |
| Präparat AL-883                              | 94 "   |
| " AL-892                                     | 82 "   |
| Front  | 182 "  |

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Saner, C. Zerlentis, W. Stöcklin & T. Reichstein, *Helv.* 53, 221 (1970).
- [2] Tycho Norlind & H. Weimarck, *Botaniska Notiser* 1935, 370.
- [3] A. A. Bullock, Notes on African Asclepiadaceae III, *Kew Bull.* 1953, 353 (jetzt als Bd. 8 zu bezeichnen).
- [4] E. Abisch & T. Reichstein, *Helv.* 45, 2090 (1962).
- [5] Maria G. Breyer-Brandwijk, *Trans. Roy. Soc. of South Africa* 14, 353 (1928); *Chem. Zbl.* 1928, II, 1578.
- [6] H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* 34, 46 (1951).
- [7] H. R. Urscheler & Ch. Tamm, *Helv.* 38, 865 (1955).
- [8] A. M. Kuritzkes, Ch. Tamm, *Herb. Jäger & T. Reichstein*, *Helv.* 46, 8 (1963).
- [9] J. M. Watt & Maria G. Breyer-Brandwijk, *The medicinal and poisonous Plants of Southern and Eastern Africa* 2 Ed., p. 141 (Edinburgh and London 1962).
- [10] W. Hennig, *Arch. Pharmaz.* 255, 382 (1917).
- [11] A. Windaus & E. Haack, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 63, 1377 (1930).
- [12] R. Tschesche & K. Bohle, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 68, 2252 (1935).
- [13] R. Tschesche, K. Sellhorn & K. H. Brathge, *Chem. Ber.* 84, 576 (1951).
- [14] R. Tschesche & K. H. Brathge, *Chem. Ber.* 85, 1042 (1952).
- [15] R. Tschesche, M. E. Rühnen & G. Snatzke, *Chem. Ber.* 88, 686 (1955).
- [16] R. Tschesche, W. Freytag & G. Snatzke, *Chem. Ber.* 92, 3053 (1959).
- [17] R. Tschesche & G. Snatzke, *Liebig. Ann. Chem.* 636, 105 (1966).
- [18] D. L. Kedde, *Pharmac. Weekbl.* 82, 741 (1947); J. F. Bush & D. A. H. Taylor, *Biochem. J.* 52, 643 (1952).
- [19] P. Bellet, *Ann. pharmaceut. franc.* 8, 471 (1950); M. Pesez, *ibid.* 10, 104 (1952).
- [20] R. Neher & A. Wettstein, *Helv.* 34, 2278 (1951).
- [21] G. M. Barton, R. S. Evans & J. A. F. Gardener, *Nature* 170, 249 (1952).

<sup>24</sup>) Octa-O-acetyl- $\alpha$ -D-gentiobiose zeigt nach Hudson und Johnson [44] Smp. 188°,  $[\alpha]_D^{20} = +52^\circ$  in Chf; die  $\beta$ -Verbindung Smp. 192°,  $[\alpha]_D^{20} = -5,3^\circ$  in Chf.

- [22] *A. Gamp, P. Studer, H. Linde & K. Meyer*, *Experientia* 18, 292 (1962).  
[23] *O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* 34, 108 (1951); *F. Kaiser*, *Chem. Ber.* 88, 556 (1955); vgl. Fussnote 42) in *B. Fechtig, J. von Euw, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* 43, 1570 (1960).  
[24] a) *B. de Vries*, *Chemistry & Ind.* 1962, 1049; b) *B. de Vries & G. Jurriens*, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 65, 725 (1963); c) *G. Jurriens*, *La Revista Italiana delle Sostanze Grasse* 1965, 116, u. weitere Lit. daselbst.  
[25] *J. W. Coptius-Peereboom & H. W. Beakes*, *J. Chromatogr.* 17, 99 (1965).  
[26] *H. Rönisch & K. Schreiber*, *J. Chromatogr.* 30, 149 (1967), u. frühere Lit. daselbst.  
[27] *P. Reichstein, W. Stöcklin & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2139 (1967).  
[28] *P. Reichstein, H. Kaufmann, W. Stöcklin & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2114 (1967).  
[29] *G. R. Duncan*, *Diss. Univ. Basel* 1962.  
[30] *S. Rangaswami & T. Reichstein*, *Helv.* 32, 939 (1949).  
[31] *J. Polonia, H. Kuritzkes, H. Jäger & T. Reichstein*, *Helv.* 42, 1437 (1959), u. frühere Lit. daselbst.  
[32] *W. Schmid, H. P. Uehlinger, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* 42, 72 (1959).  
[33] *G. R. Duncan*, *J. Chromatogr.* 8, 37 (1962).  
[34] *T. Reichstein & J. von Euw*, *Helv.* 27, 1181 (1938).  
[35] *R. Tschesche*, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 69, 2368 (1936); *A. Rheiner, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* 35, 687 (1952); *J. C. Hess, A. Hunger & T. Reichstein*, *Helv.* 35, 2202 (1952); *W. Rittel & T. Reichstein*, *Helv.* 37, 1301 (1954).  
[36] *H. Kiliani*, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 63, 2866 (1930).  
[37] *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, *Helv.* 34, 1740 (1951).  
[38] *E. Legal*, *Jahresber. Fortschr. Chem.* 1883, 1648 [*Chem. Zbl.* 54, 652 (1883)].  
[39] *J. von Euw & T. Reichstein*, *Helv.* 37, 883 (1948).  
[40] *B. T. Brown & S. E. Wright*, *J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit.* 49, 777 (1960), u. weitere Lit. daselbst.  
[41] *G. Spiteller*, *Z. analyt. Chem.* 197, 1 (1963); *M. Spiteller-Friedmann & G. Spiteller*, *Massenspektren von Steroiden*, in *Fortschr. chem. Forsch.* 12 (3), 440–537, bes. p. 485 u. 491–493 (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969).  
[42] *T. Golab, H. Jaeger & T. Reichstein*, *Helv.* 43, 2035 (1960).  
[43] *H. Kaufmann, P. Mühlradt & T. Reichstein*, *Helv.* 50, 2287 (1967).  
[44] *C. S. Hudson & J. M. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* 39, 1272 (1917).

## 196. Photoelektron-Spektren von Cycloalkenen und Cycloalkadienen<sup>1)</sup>

Vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>

von **P. Bischof** und **E. Heilbronner**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(7. VIII. 70)

*Summary.* The photoelectron spectra of *cis*-cycloalkenes (with three to ten carbon atoms in the ring), of three isomeric, non-conjugated cyclodecadienes, and of *cis, cis*, -1, 3-cycloalkadienes (with five to eight carbon atoms in the ring) have been recorded. The essential features of their  $\pi$ -bands and of the first  $\sigma$ -bands are briefly discussed.

Die hochaufgelösten Photoelektron-Spektren (PE.-Spektren) der *cis*-konfigurierten Cycloalkene (**1(n)**) zeigen alle eine erste Bande ausgeprägter Vibrationsfeinstruktur

<sup>1)</sup> 17. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. 16. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.