

ÜBER DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN CHEMISCHER STRUKTUR UND CHROMATOGRAPHISCHEM VERHALTEN BEI HERZGLYKOSIDEN*

I. MITTEILUNG. PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HERZGLYKOSIDEN UND IHREN GENINEN**

L. NOVER***, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER

Pharmakognostisches Institut der Martin-Luther-Universität, Halle (D.D.R.)

Forschungslaboratorium des VEB Ysa, Wernigerode (D.D.R.)

Institut für Biochemie der Pflanzen der DAW zu Berlin, Halle (D.D.R.)

(Eingegangen den 28. Februar 1967)

EINLEITUNG

Chromatographische Methoden haben seit Beginn der fünfziger Jahre zu einer bedeutenden Erweiterung des Wissens über Chemie und Biochemie der Herzglykoside beigetragen. Zunächst wurden im wesentlichen die von ZAFFARONI^{1,2} eingeführten Systeme mit Formamid- oder Propylenglykol-imprägniertem Papier sowie die BUSH-Systeme^{3,4}, die wässriges Methanol als stationäre Phase enthalten, verwendet. Beide Typen waren ursprünglich bei Untersuchungen über Steroidhormone entwickelt worden. Die BUSH-Systeme hatten zunächst den Nachteil, dass eine lange Equilibrierungszeit vor der Chromatographie nötig war, was jedoch neuerdings BUSH UND CROWSHAW⁵ durch vorheriges Imprägnieren der Chromatogramme umgehen konnten.

Systeme vom ZAFFARONI-Typ mit Benzol, Benzol-Chloroform und Chloroform als mobiler Phase werden seit 1951 vor allem von der REICHSTEIN'schen Arbeitsgruppe⁶ auch zur Chromatographie von Herzglykosiden mit Erfolg benutzt. Neben zahlreichen anderen Lösungsmittelgemischen (vgl. BAUMGARTEN⁷ und HAIS UND MACEK⁸) haben auf diesem Gebiet in den letzten Jahren darüber hinaus insbesondere die von KAISER⁹ für die Digitalis-Glykoside entwickelten Systeme gute Erfolge gebracht.

Die bisher umfangreichste R_F -Wert-Tabelle für Herzglykoside geht auf Untersuchungen von KAISER in seinem System I (Xylol-Methyläthylketon (1:1)/Formamid) zurück (vgl. Lit. 8). Die aus R_F -Werten für dieses System und aus solchen für das polare KAISER-System II (Chloroform-Tetrahydrofuran-Formamid (50:50:6.5)) von WALDI¹⁰ errechnete R_X -Wert-Tabelle hat den einen von uns¹¹ zu einer Hypothese über die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und chromatographischem Verhalten von Herzglykosiden angeregt, bei deren Verfolgung die hier vorliegende Arbeit entstanden ist.

* Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. K. MOTHES und Herrn Prof. Dr. O. BESSLER für ihre stets fördernde Anteilnahme an dieser Arbeit.

** II. Mitt. vgl. Lit. 60; III. Mitt. vgl. Lit. 61.

*** Anfragen bitten wir zu richten an: L. NOVER, Pharmakognostisches Institut der Universität, 402 Halle/Saale, Weinbergweg 2, D.D.R.

Mit den notwendigen Voraussetzungen einer Verwendung chromatographischer Methoden zur Strukturanalyse haben sich in neuerer Zeit u.a. GREEN und MARCINKIEWICZ¹² und BUSH⁴ eingehend beschäftigt. Hier sollen daher nur zwei dort nicht besprochene Fehlerquellen kurz erörtert werden.

Eine Störung, die sich immer wieder bei Chromatographie-Struktur-Beziehungen bemerkbar macht, ist die schon oft beschriebene¹³, neuerlich von GIDDINGS *et al.*¹⁴ genau untersuchte und von BRENNER *et al.*^{15,16} ausführlich diskutierte Ungleichheit des Querschnitts von stationärer und mobiler Phase längs des Chromatogramms. Das Verhältnis beider Phasen ist nach den durchgeführten Untersuchungen nur in einem R_F -Wert-Bereich von 0.15–0.85 annähernd konstant. Da in die zu Strukturuntersuchungen benutzte Formel ($F^0/2.3 RT = R_M \log \varrho$) (vgl. II. Mitt.) ϱ , das Phasenverhältnis, als konstante Grösse eingeht, sollten deshalb eigentlich nur R_F -Werte in dem oben genannten Bereich zu Berechnungen verwendet werden. Die Anwendung der Durchlaufchromatographie, die die sichere Bestimmung auch von R_F -Werten < 0.10 gestattet, wäre also unmöglich, wodurch die Anwendbarkeit der gesamten Methode stark eingeschränkt würde. Wir haben jedoch bei unseren Untersuchungen die Durchlaufchromatographie ausgiebig benutzt und keine Störungen feststellen können (vgl. II. Mitt., Tabelle I und IV). Danach gilt die Beschränkung auf R_F -Werte < 0.15 zumindest in den im folgenden aufgeführten Systemen nicht. Das Auftreten von Störungen bei R_F -Werten > 0.85 hat sich bei unseren Untersuchungen dagegen mehrfach erwiesen.

Eng mit diesem Problem ist die Frage der Sättigung der mobilen Phase mit der stationären verbunden. Wie Untersuchungen von MACEK UND VANĚČEK¹⁷ an dem ZAFFARONI-System Chloroform/Formamid gezeigt haben, kann die Sättigung des Laufmittels mit Formamid zur Ablagerung desselben am Start führen, während die Verwendung von reinem Chloroform zur Auswaschung des Formamids aus dem Papier in der Nähe des Starts Anlass gibt. Beides bedingt erhebliche Störungen besonders bei der Durchlaufchromatographie. Eine Vergrößerung der Entfernung Startlinie—Lösungsmittelspiegel, wie sie von den Autoren zur Verringerung der auftretenden Fehler vorgeschlagen wird, erscheint jedoch bedenklich nach den Untersuchungen von GIDDINGS *et al.*¹⁴, aus denen die praktische Forderung resultiert, dass die Strecke Eintauchspiegel—Start gegenüber der Entfernung Start—Front möglichst klein sein soll. Wir haben die unten angegebenen Systeme mit der stationären Phase deshalb nur teilweise gesättigt und in den Fällen (Systeme 0 und I), in denen sich eine Ablagerung von Formamid am Start bemerkbar machte, von längerem Durchlauf abgesehen.

Bei unseren Untersuchungen haben wir uns zunächst auf die Papierchromatographie beschränkt. Die Dünnschichtchromatographie schien uns aus mancherlei Gründen weniger geeignet, da die Realisierung der bei Untersuchungen über Chromatographie-Struktur-Beziehungen zu fordernden Konstanz der Versuchsbedingungen hier weit schwieriger ist. So kommt es z.B. an den meist verwendeten adsorbierenden Schichten häufig zu einer Entmischung zusammengesetzter Lösungsmittelsysteme (vgl. Lit. 15 und 16) oder die Überlagerung von Adsorptions- und Verteilungsvorgängen erschwert die Interpretation der Ergebnisse. Die absteigende Technik ist darüber hinaus insbesondere bei Verwendung von grösseren Platten mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden und bei dem Versuch, Verteilungschromatographie an Dünnschichtplatten durchzuführen, wird die gleichmässige Imprägnierung

derselben ein ernstes Problem. Trotz allem liegen jedoch auch für die Dünnschichtchromatographie aus den letzten Jahren Arbeiten vor, die die Verwendbarkeit dieser Technik für Strukturuntersuchungen bestätigen (vgl. II. Mitt.). Wir wollen nach den guten Erfahrungen, die wir mit der Papierchromatographie sammeln konnten, die Herzglykoside in Zukunft ebenfalls dünnenschichtchromatographisch untersuchen.

EXPERIMENTELLES

Papier

Schleicher & Schüll 2043 b Gl.

Chemikalien

Methyläthylketon p.a. (Reanal, Ungarn), Aceton p.a., Benzol p.a., Chloroform p.a., *n*-Propanol z. Chromatographie (alle VEB Berlin-Chemie), Äthylacetat p.a. (Chemapol, ČSSR), Äthylacetat z. Chromatographie (Acrochemie, Berlin), *n*-Heptan rein, Methanol p.a. (beide Laborchemie Apolda), Xylol DAB 7 (VEB Teerdestillation Erkner), Formamid z. Chromatographie (Merck, Darmstadt). Alle Angaben bei Lösungsmitteln über Mischungsverhältnisse und Prozentgehalt beziehen sich auf das Volumen.

Stationäre Phase

Die Chromatogramme wurden mit der bei den einzelnen Lösungsmittelsystemen angegebenen Lösung der stationären Phase in Aceton imprägniert, zwischen Filtrierpapierbogen kurz abgepresst und in horizontaler Lage 3 Min. getrocknet. Anschliessend wurden die Chromatogramme beim Auftragen der Substanzproben mit Glasplatten bis fast zur Startlinie abgedeckt.

Auftragen

Innerhalb von 10 Min. wurden pro Startpunkt 0.01 ml einer 0.2–0.3 %igen Lösung (= 20–30 μg) der Substanzen in Chloroform–Methanol (1:1) aufgetragen.

Entwicklung der Chromatogramme

Es wurden jeweils vier Chromatographiebogen (58 × 58 cm) in Richtung des Pfeiles im Modell 304 der Firma Hallesche Laboratoriumsgeräte (40 × 80 × 70 cm) absteigend chromatographiert. Das Chromatographiegefäss war an der gesamten Wandung und in der Mitte mit Bogen von Filtrierkarton versehen, die aus Bodenwannen ständig ein Gemisch aus stationärer und mobiler Phase aufsaugten. Die Entwicklungszeit betrug, je nach System, 2 $\frac{1}{2}$ –4 $\frac{1}{2}$ St. (45–50 cm Laufstrecke, Entfernung Start–Eintauchspiegel 4.5–5 cm). Es wurden ausserdem Durchlaufchromatogramme mit Laufzeiten von 6–48 St. angefertigt. Die Temperatur des Chromatographieraumes wurde bei 22 ± 1° konstant gehalten. Auf jedes Chromatogramm wurden mehrere Vergleichssubstanzen mit aufgetragen. Nach dem Entwickeln wurden die Chromatogramme kurz an der Luft getrocknet und anschliessend bei 110° unter Luftumwälzung in $\frac{1}{2}$ –1 St. völlig vom Lösungsmittel befreit. Es wurde stets darauf geachtet, dass die Front gerade gelaufen und dass das Chromatogramm gleichmässig transparent waren. Bei Abweichungen von der ovalen Fleckenform,

d.h. langgezogenen Flecken bzw. Schwänzen, wurde auf Wechselwirkungen zwischen Substanz und Papier, d.h. auf Adsorptionseffekte, geschlossen. Solche Störungen traten bei Digoxosid in allen vier Systemen, bei Strophanthidinsäure und Cymarinsäure in den Systemen III und IV, sowie bei mehreren sehr polaren Substanzen (Gitostin, Neogitostin, Digifucocellobiosid, Convallosid, Uzarin) im System V auf. Die R_F -Werte für diese Verbindungen sind aus diesem Grunde ungenau. Strophanthidinsäure und Cymarinsäure wurden in den Systemen III und IV nicht chromatographiert.

Laufmittel

System 0: Heptan-Methyläthylketon (3:2) zu 2/3 mit Formamid gesättigt, Papier imprägniert mit 30 % Formamid in Aceton.

System I: Methyläthylketon-Xylol (1:1) mit 3 % Formamid, Papier imprägniert mit 35 % Formamid in Aceton.

System II: Äthylacetat-Benzol-*n*-Heptan (3:2:1) mit 0.6 % Formamid-Wasser (1:1), Papier imprägniert mit 40 % Formamid-Wasser (1:1) in Aceton.

System III: Methyläthylketon-Benzol (3:1) mit 2.5 % Formamid-Wasser (2:8), Papier imprägniert mit 40 % Formamid-Wasser (2:8) in Aceton.

System IV: Äthylacetat-*n*-Propanol-Benzol (10:1:8) mit 1.2 % Formamid-Wasser (2:8), Papier imprägniert mit 40 % Formamid-Wasser (2:8) in Aceton.

System V: Äthylacetat-*n*-Propanol (9:1) mit 3 % Formamid-Wasser (2:8), Papier imprägniert mit 40 % Formamid-Wasser (2:8) in Aceton.

Nachweisreagenzien

Zum Nachweis dienen die Reaktionen mit Chloramin-Trichloressigsäure, Antimontrichlorid und Kedde-Reagenz in der Ausführung nach HAIS UND MACER⁸. Die Chromatogramme wurden z.T. nacheinander mit allen drei Reagenzien in der oben aufgeführten Reihenfolge besprüht. Die Chloramin-Trichloressigsäure-Reaktion (Auswertung im U.V.-Licht bei ca. 360 nm) versagte nur bei einigen Bufadienoliden, bei den Syriogenin-Derivaten und bei einigen acetylierten Cardenoliden. Die Bufadienolide können jedoch mit $SbCl_3$ in Chloroform, die anderen Verbindungen mit Kedde-Reagenz eindeutig erfasst werden.

Saure Hydrolyse von Glykosiden

Die Geninspaltungen wurden nach Mannich-Sievert im Mikromassstab in Anlehnung an MANZETTI UND REICHSTEIN¹⁸ durchgeführt. Die Glykoside wurden in 1 %iger Salzsäure in Aceton sieben Tage im Dunkeln aufbewahrt, die Lösungen anschliessend im Vakuum-Exsikkator zur Trockne eingedunstet. Die verbleibenden Rückstände wurden zweimal mit *n*-Propanol aufgenommen und jeweils wieder i.V. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde direkt in Chloroform-Methanol (1:1) gelöst und chromatographiert.

Verseifungen von Acetylgruppen

Bei Oleandrin, Rhodexin B und C, wie auch bei Protanghinin wurden die acetyl-freien Produkte durch viertägiges Aufbewahren in Methanol-4.5 %ige wässrige $KHCO_3$ -Lösung (10:1) dargestellt¹⁰. Danach wurde im Trockenschrank bei ca. 50° langsam getrocknet, der Rückstand direkt in Chloroform-Methanol (1:1) aufgenommen und vom ungelösten $KHCO_3$ bzw. K-Acetat abfiltriert.

Acetylierungen

1–2 mg (in einigen Fällen weniger) der Substanz wurde in 0.2 ml Pyridin p.a. gelöst und nach Versetzen mit 0.2 ml Acetanhydrid p.a. 72 Std. im Dunkeln bei 20° aufbewahrt. Anschliessend wurde im Vakuumtrockenschrank bei 20° das Pyridin und das Acetanhydrid vollständig entfernt und die Substanzen je nach eingesetzter Menge in 0.1–0.5 ml Chloroform–Methanol (1:1) aufgenommen. Diese Lösungen wurden auf das Chromatogramm aufgetragen.

ERGEBNISSE

Die durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf ca. 180 Herzglykoside sowie deren Genine und Peracetate. Die Verbindungen wurden in sechs Lösungsmittelsystemen chromatographiert, bei denen es sich um Modifikationen der von KAISER und Mitarb.^{9, 20, 21} angegebenen Systeme handelt. Sie lassen sich nach steigender Polarität wie folgt ordnen:



Für die mobilen Phasen aller benutzten Systeme wurden Lösungsmittel, die starke Elektronendonatoren sind, in überwiegender Menge verwendet. Derartige Systeme zeigen nach unseren Erfahrungen bessere Trenneigenschaften als die vielfach sonst angewandten, z.B. Chloroform/Formamid, Benzol–Chloroform/Formamid, Butanol–Toluol/Wasser. Die Systeme 0–V umspannen, von wenigen sehr polaren Verbindungen abgesehen, den gesamten, bei Herzglykosiden und ihren Geninen vorkommenden Polaritätsbereich.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Alle untersuchten Verbindungen sind dort, nach chemischen Gesichtspunkten geordnet und mit einer laufenden Nummer versehen, unter ihrem Trivialnamen aufgeführt.

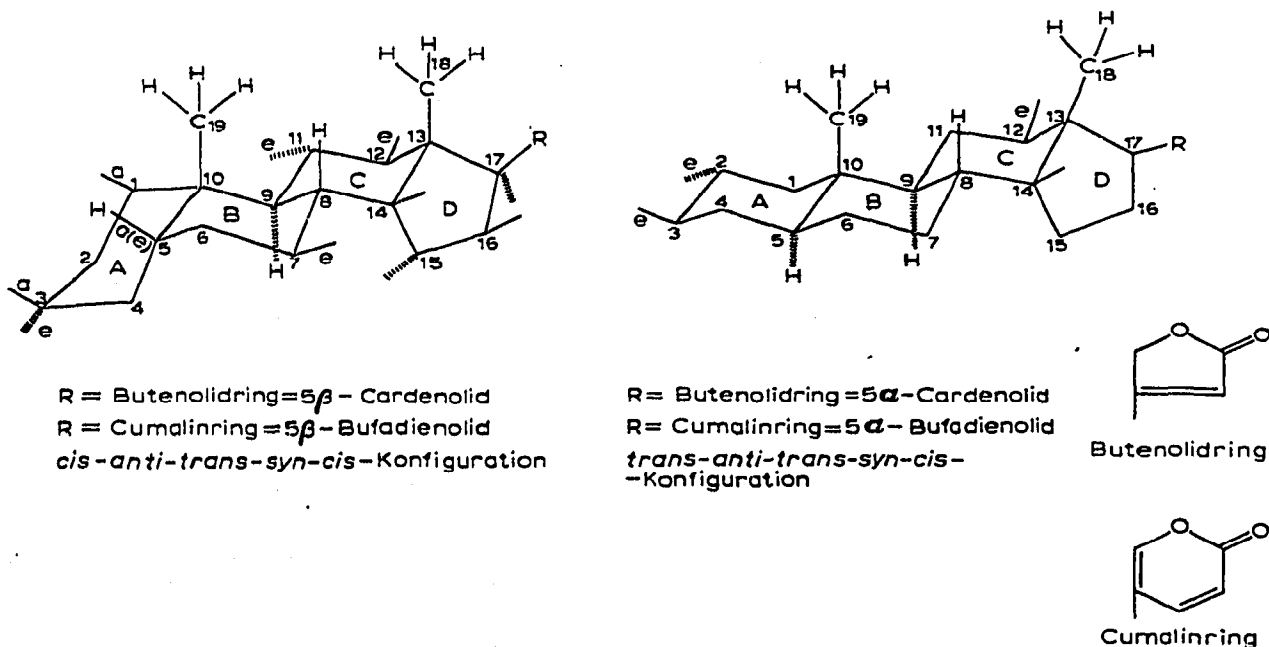


Fig. 1. Raumformeln der Cardenolide und Bufadienolide.

Unter dem Namen jedes Genins steht in Klammern seine rationelle Bezeichnung entsprechend den Vorschlägen der CIBA Foundation (vgl. hierzu Lit. 7, S. 19). Diese sollen mit Hilfe der Fig. 1 verständlich gemacht werden. Den Geninen folgen die sich von ihnen ableitenden Glykoside, deren Zuckerketten in der 2. Spalte aufgeführt sind. Für die Zucker werden folgende Abkürzungen verwendet:

Acvs = Acovenose	Gntbs = Gentiobiose
2-Des-Als = 2-Desoxyallose	Gls = Glucose
Alms = Allomethylose	2-Des-Gls = 2-Desoxy-glucose
Ars = Arabinose	Glms = Glucomethylose
Bvs = Boivinose	Gums = Gulomethylose
Clbs = Cellobiose	Mns = Mannose
Cys = Cymarose	Ols = Oleandrose
Dls = Digitalose	Rhs = Rhamnose
Dns = Diginose	Tlms = Talomethylose
Dxs = Digitoxose	Ths = Thevetose
Fcs = Fucose	Xyls = Xylose

Die Zucker sind in Spalte 2 in der Reihenfolge wiedergegeben, wie sie im Glykosid zu finden ist. Es handelt sich stets um 3-O-Glykoside, und zwischen den Zuckern bei Oligosiden liegt 1,4-Bindung vor, wenn nichts anderes in Klammern vermerkt ist.

Literaturangaben über Arbeiten zur Struktur der Cardenolide und Bufadienolide finden sich bei BAUMGARTEN⁷. Sofern Verbindungen dort nicht zu finden sind oder ihre Struktur erst in letzter Zeit ermittelt bzw. revidiert wurde, haben wir einen Literaturhinweis hinter dem Trivialnamen angeführt. Dabei wurde jedoch weder auf Vollständigkeit noch auf Prioritätsrechte Wert gelegt.

In der Rubrik "Herkunft" sind die Wissenschaftler mit ihren Arbeitsstellen angegeben, denen wir die entsprechenden Substanzen zu verdanken haben. Dabei bedeuten:

<i>Zeichen (Tabelle 1)</i>	<i>Name und Anschrift</i>	<i>Anzahl der zur Verfügung gestellten Verbindungen</i>
A	Dr. N. K. ABUBAKIROV Inst. Chem. Naturstoffen, Taschkent, U.d.S.S.R.	6
Be	Dr. P. BELLET Roussel-Uclaf S.A., Romainville, Frankreich	1
Ce	Dr. Z. ČEKAN Forschungs-Inst. f. Pharm. u. Biochem., Prag, Tschechoslowakei	2
De	Dr. J. DELGADO Univ. de la Laguna, Tenerife, Canar. Inseln	3
En	Prof. Dr. CH. ENGEL Univ. Laval, Fac. Sci., Quebec, Kanada	3
Fr	Prof. Dr. M. FRÈREJACQUE Lab. Chim., Mus. d'Histoire nat., Paris, Frankreich	9

(Fortsetzung S. 99)

HERKUNFT (Fortsetzung)

<i>Zeichen (Tabelle 1)</i>	<i>Name und Anschrift</i>	<i>Anzahl der zur Verfügung gestellten Verbindungen</i>
Ge	Dr. H. GERLACH Inst. f. Pharm. u. Lebensmittelchem., Jena, D.D.R.	2
K	Dr. F. KAISER C. F. Boehringer & Söhne GmbH., Mannheim, Deutschland	43
Ko	Prof. Dr. D. T. KOLESNIKOV Chem.-Pharm. Inst., Charkow, U.d.S.S.R.	3
Ma	Dr. L. MASLER Chem. Inst. d. Tschechosl. Akad. Wiss., Bratislava, Tschechoslowakei	8
Me	Prof. Dr. K. MEYER Pharm. Inst. d. Univ., Basel, Schweiz	9
Mu	Dr. J. E. MURPHY Burroughs Wellcome & Co. Inc., Tuckahoe, N.Y., U.S.A.	3
Na	Dr. H. NAWA Takeda Pharm. Ind. Ltd., Osaka, Japan	3
Od	Dr. M. OKADA Tokyo Biochem. Res. Inst., Tokyo, Japan	3
Ok	Dr. A. OKANO Daiichi Seiyaku Co., Ltd., Tokyo, Japan	4
Re	Prof. Dr. T. REICHSTEIN Org. Chem. Inst. d. Univ., Basel, Schweiz	17
Sa	Dr. D. SATOH Shionogi & Co., Ltd., Osaka, Japan	7
T	Prof. Dr. CH. TAMM Org. Chem. Inst. d. Univ., Basel, Schweiz	14
Ti	Dr. E. O. TITUS Nat. Heart-Inst., Chem. Pharm. Lab., Bethesda, Md., U.S.A.	1
Ts	Prof. Dr. R. TSCHESCHE Org. Chem. Inst. d. Univ., Bonn, Deutschland	4
Uh	Dr. F. C. UHLE Harvard-Univ., Med. School, Boston, Mass., U.S.A.	3
W	Dr. A. V. WARTBURG Sandoz AG., Basel, Schweiz	11
Wa	Prof. Dr. T. R. WATSON Pharmacy Dept., Univ. of Sydney, Sydney, Australien	6
Wi	Doz. Dr. M. WICHTL Pharmakogn. Inst. Univ. Wien, Wien, Österreich	3
Y	VEB YSAT WERNIGERODE, D.D.R.	15
Z	Dr. W. W. ZORBACH Dept. Chem., Georgetown Univ., Washington, D.C., U.S.A.	11

TABELLE I

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
1	<i>Digitoxigenin</i> (Dg) (3 β ,14 β -Dihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Y
2	Odorosid H	- β ,D-Dls	K
3	Odorobiosid G	- β ,D-Dls- β ,D-Gls	K
4	Neodorobiosid G ²¹	- β ,D-Dls- β ,D-Gls(1,2)	K
5	Evatromonosid	- β ,D-Dxs	K
6	Dg- α ,D-digitoxosid ²²	- α ,D-Dxs	Z
7	Dg-bisdigitoxosid	-(β ,D-Dxs) ₂	K
8	Glucoevatromonosid ²³	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	K
9	Digitoxin	-(β ,D-Dxs) ₃	Y
10	Gluco-Dg-bisdigitoxosid ²¹	-(β ,D-Dxs) ₂ - β ,D-Gls	K
11	Lanatosid A	-(β ,D-Dxs) ₂ -3Ac- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	K,W
12	Purpureaglykosid A	-(β ,D-Dxs) ₃ - β ,D-Gls	W
13	Dg- β ,D-glucomethylosid	- β ,D-Glms	K
14	Gluco-Dg-glucomethylosid ²¹	- β ,D-Glms- β ,D-Gls	K
15	Dg- β ,D-allomethylosid	- β ,D-Alms	K
16	Dg-2-desoxy- β ,D-allosid ²⁴	-2-Des- β ,D-Als	Z
17	Dg-2-desoxy- β ,D-glucosid ²⁵	-2-Des- β ,D-Gls	Z
18	Dg- β ,D-glucosid	- β ,D-Gls	K
19	Honghelin	- β ,D-Ths	Fr
20	Neriifolin	- α ,L-Ths	Fr
21	Veneniferin	-Ac- α ,L-Ths	Fr
22	Thevebiosid	- α ,L-Ths- β ,D-Gls	Fr
23	Digiprosid ²⁶	- β ,D-Fcs	Sa
24	Glucodigifuocosid ²⁶	- β ,D-Fcs- β ,D-Gls	K,Ok
25	Neoglucodigifuocosid ²⁶	- β ,D-Fcs- β ,D-Gls(1,2)	K
26	Digifuocellobiosid ²⁷	- β ,D-Fcs- β ,D-Clbs	Ok
27	Odorosid A	- β ,D-Dns	Re

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.695 (6)	0.157 (15)	0.607 (12)	0.763 (10)	—a	—a	—
—0.357	+0.730	—0.189	—0.508	(—1.280)	(—1.412)	—
0.226 (4)	—	0.131 (2)	0.240 (6)	0.782 (4)	0.853 (4)	—
+0.535	—	+0.823	+0.502	—0.555	—0.764	—
0.0705 (4)	—	—	—	0.132 (7)	0.061 (6)	0.57 (6)
+1.120	—	—	—	+0.818	+1.187	—0.122
0.196 (4)	—	—	—	0.0686 (8)	0.0225 (6)	0.47 (6)
+0.613	—	—	—	+1.133	+1.638	+0.052
0.670 (5)	0.059 (3)	0.513 (6)	0.728 (4)	—	—	—
—0.309	+1.203	—0.022	—0.427	—	—	—
0.644 (3)	0.137 (3)	0.682 (2)	0.863 (2)	—	—	—
—0.297	+0.800	—0.330	—0.800	—	—	—
0.645 (2)	—	0.500 (5)	0.728 (6)	—	—	—
—0.259	—	0.000	—0.427	—	—	—
0.354 (6)	—	—	0.0043 (2)	0.254 (8)	0.177 (7)	0.72 (9)
+0.261	—	—	+2.363	+0.468	+0.667	—0.410
0.593 (8)	—	0.458 (16)	0.690 (11)	—	—	—
—0.163	—	+0.073	—0.347	—	—	—
0.318 (6)	—	—	0.0044 (2)	0.285 (6)	0.198 (6)	0.75 (5)
+0.331	—	—	+2.351	+0.399	+0.607	—0.477
—	—	—	0.0303 (13)	0.624 (32)	0.531 (15)	—
—	—	—	+1.506	—0.220	—0.054	—
—	—	—	0.0046 (6)	0.276 (10)	0.206 (9)	0.773 (12)
—	—	—	+2.332	+0.419	+0.586	—0.532
0.526 (5)	—	0.051 (3)	0.098 (4)	0.650 (4)	0.679 (6)	—
—0.046	—	+1.270	+0.966	—0.269	—0.325	—
0.168 (4)	—	—	—	0.0693 (6)	0.0266 (6)	0.62 (3)
+0.695	—	—	—	+1.128	+1.564	—0.213
0.503 (3)	—	0.106 (4)	0.187 (6)	0.738 (4)	0.813 (6)	—
—0.005	—	+0.925	+0.637	—0.450	—0.638	—
0.431 (3)	—	0.089 (6)	0.144 (9)	0.708 (4)	0.775 (6)	—
+0.121	—	+1.009	+0.773	—0.385	—0.537	—
0.384 (3)	—	0.0396 (3)	0.0624 (4)	0.601 (4)	0.617 (6)	—
+0.206	—	+1.385	+1.177	—0.178	—0.207	—
0.249 (6)	—	—	0.0045 (2)	0.214 (8)	0.141 (10)	0.65 (7)
+0.479	—	—	+2.345	+0.565	+0.785	—0.269
0.384 (5)	0.0254 (2)	0.340 (5)	0.564 (5)	—	—	—
+0.206	+1.584	+0.288	—0.112	—	—	—
0.687 (5)	0.0353 (4)	0.390 (5)	0.615 (7)	—	—	—
—0.341	+1.436	+0.195	—0.203	—	—	—
—	0.317 (2)	—	>0.9	—	—	—
—	+0.333	—	—	—	—	—
0.505 (2)	—	—	—	0.302 (4)	0.156 (2)	0.70 (4)
—0.008	—	—	—	+0.364	+0.733	—0.368
0.274 (3)	—	0.037 (5)	0.0562 (5)	0.560 (4)	0.600 (5)	—
+0.423	—	+1.416	+1.225	—0.105	—0.176	—
0.085 (9)	—	—	—	0.0751 (6)	0.0247 (10)	0.492 (7)
+1.032	—	—	—	+1.090	+1.596	+0.014
0.214 (4)	—	—	—	0.0383 (6)	0.0139 (6)	0.389 (7)
+0.565	—	—	—	+1.400	+1.851	+0.196
0.0462 (3)	—	—	—	—	—	0.19 (3) ^b
+1.315	—	—	—	—	—	+0.630
0.407 (2)	0.104 (4)	0.673 (2)	0.826 (6)	—	—	—
+0.163	+0.935	—0.315	—0.675	—	—	—

(Fortsetzung S. 102)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
28	Dg- α ,D-rhamnosid ²⁸	- α ,D-Rhs	Z
29	Dg- β ,D-rhamnosid ²⁸	- β ,D-Rhs	Z
30	Dg-tetrahydropyranyläther ²⁹	—	Z
31	Menabegenin (3 β ,14 β -Dihydroxy-5 β ,17 β H-cardenolid)	—	Fr
32	Bufalin (3 β ,14 β -Dihydroxy-5 β -bufadienolid)	—	T
33	Uzarigenin (Uzg) (3 β ,14 β -Dihydroxy-5 α -cardenolid)	—	Ts
34	Uzg- β ,D-digitoxosid	- β ,D-Dxs	Me
35	Odosid B	- β ,D-Dns	Re
36	Desglucouzarin ³⁰	- β ,D-Gls	Ma
37	Uzarin	(- β ,D-Gls) ₂	Ts
38	7 β -Hydroxy-Dg ³¹ (3 β ,7 β ,14 β -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Ti
39	7 β -Hydroxy-digitoxin ³¹	(- β ,D-Dxs) ₃	Be
40	15 α -Hydroxy-Dg ³² (3 β ,14 β ,15 α -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Sa
41	1 β ,7 β -Dihydroxy-Dg ³³ (1 β ,3 β ,7 β ,14 β -Tetrahydroxy-5 β -cardenolid)	—	Sa
42	Gitoxigenin (Gg) (3 β ,14 β ,16 β -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Y
43	Gitosid	- β ,D-Dxs	Mu
44	Glucogitorosid ²³	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	K
45	Gitoxin	(- β ,D-Dxs) ₃	Y
46	Lanatosid B	(- β ,D-Dxs) ₂ -3Ac- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	K,W
47	Purpureaglykosid B	(- β ,D-Dxs) ₃ - β ,D-Gls	W

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.618 (4)	—	—	0.172 (4)	0.760 (4)	0.815 (6)	—
—0.209	—	—	+0.681	—0.501	—0.644	—
0.400 (4)	—	—	0.0634 (4)	0.612 (4)	0.639 (6)	—
+0.175	—	—	+1.169	—0.198	—0.248	—
—	0.867 (2)	—	—	—	—	—
—	—0.814	—	—	—	—	—
0.558 (2)	0.0835 (2)	0.533 (5)	0.700 (8)	—	—	—
—0.102	+1.040	—0.058	—0.368	—	—	—
0.803 (4)	0.250 (6)	0.742 (5)	0.880 (5)	—	—	—
—0.610	+0.476	—0.460	—0.864	—	—	—
0.610 (4)	0.101 (6)	0.542 (4)	0.673 (12)	—	—	—
—0.193	+0.949	—0.073	—0.314	—	—	—
0.519 (4)	0.039 (3)	0.456 (4)	0.634 (4)	—	—	—
—0.034	+1.392	+0.077	—0.239	—	—	—
0.326 (2)	0.069 (4)	0.627 (2)	0.767 (6)	—	—	—
+0.315	+1.130	—0.225	—0.517	—	—	—
0.276 (4)	—	—	0.0025 (4)	0.170 (4)	0.115 (6)	0.585 (7)
+0.419	—	—	+2.606	+0.689	+0.886	—0.149
0.105 (4)	—	—	—	0.0063 (4)	0.0022 (3)	0.241 (4) ^b
+0.931	—	—	—	+2.198	+2.656	+0.499
0.540 (4)	0.0725 (6)	0.447 (9)	0.622 (9)	—	—	—
—0.069	+1.107	+0.093	—0.217	—	—	—
0.572 (4)	—	0.300 (6)	0.535 (7)	—	—	—
—0.125	—	+0.369	—0.062	—	—	—
0.426 (2)	—	0.254 (4)	0.407 (4)	—	0.895 (2)	—
+0.128	—	+0.467	+0.164	—	—	—
0.218 (4)	—	0.185 (6)	0.236 (4)	0.853 (5)	0.766 (5)	—
+0.556	—	+0.644	+0.511	—0.764	—0.515	—
0.518 (5)	0.024 (5)	0.192 (9)	0.310 (18)	0.849 (10)	0.822 (8)	—
—0.031	+1.601	+0.624	+0.347	—0.750	—0.665	—
0.534 (4)	—	0.141 (6)	0.277 (6)	0.860 (1)	0.827 (5)	—
—0.060	—	+0.784	+0.417	—0.788	—0.679	—
0.192	—	—	—	0.0814 (10)	0.0307 (10)	0.527 (5)
+0.625	—	—	—	+1.053	+1.500	—0.047
0.459 (10)	—	0.109 (17)	0.266 (15)	0.882 (5)	0.856 (7)	—
+0.072	—	+0.912	+0.440	—0.874	—0.774	—
—	—	—	0.0052 (2)	0.323 (15)	0.216 (10)	0.77 (4)
—	—	—	+2.279	+0.321	+0.560	—0.525
—	—	—	—	0.0976 (15)	0.0476 (15)	0.63 (12)
—	—	—	—	+0.956	+1.301	—0.231

(Fortsetzung S. 104)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
48	Strospesid	- β ,D-Dls	K
49	Digitalinum verum	- β ,D-Dls- β ,D-Gls	K
50	Gitostin ³⁴	- β ,D-Dls- β ,D-Clbs	Ok
51	Neogitostin ³⁴	- β ,D-Dls- β ,D-Gntbs	Ok
52	Desacetyl-rhodexin B ^d	- α ,L-Rhs	—
53	Desacetyl-oleandrin ^d	- α ,L-Ols	—
54	Desacetyl-bufotalin (3 β ,14 β ,16 β -Trihydroxy-5 β -bufadienolid)	—	Me
55	Gitaloxigenin (Gag) (3 β ,14 β -Dihydroxy-16 β -formyloxy-5 β -cardenolid)	—	K
56	Lanadoxin	- β ,D-Dxs	K
57	Glucolanadoxin	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	K
58	Gitaloxin	(- β ,D-Dxs) ₃	Y
59	Acetyl-gitaloxin	(- β ,D-Dxs) ₂ -3Ac- β ,D-Dxs	K
60	Glucogitaloxin	(- β ,D-Dxs) ₃ - β ,D-Gls	K
61	Verodoxin	- β ,D-Dls	K
62	Glucoverodoxin ²³	- β ,D-Dls- β ,D-Gls	K
63	Oleandrigenin (Og) (3 β ,14 β -Dihydroxy-16 β -acetoxy-5 β -cardenolid)	—	Y
64	Rhodexin B ³⁵	- α ,L-Rhs	Na
65	Rhodexin C ^{35,c}	- α ,L-Rhs- β ,D-Gls	Na
66	Oleandrin	- α ,L-Ols	T
67	Og-tridigitoxosid	(- β ,D-Dxs) ₃	Y
68	3-Acetyl-Gg (14 β ,16 β -Dihydroxy-3 β -acetoxy-5 β -cardenolid)	—	Y
69	Bufotalin (3 β ,14 β -Dihydroxy-16 β -acetoxy-5 β -bufadienolid)	—	Me

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.112 (4)	—	0.0215 (4)	0.038 (6)	0.504 (10)	0.453 (6)	—
+ 0.901	—	+ 1.659	+ 1.402	— 0.007	+ 0.082	—
0.0371 (2)	—	—	—	0.0287 (6)	0.0102 (4)	0.341 (9)
+ 1.414	—	—	—	+ 1.530	+ 1.986	+ 0.286
—	—	—	—	—	—	0.055 (3) ^b
—	—	—	—	—	—	+ 1.235
—	—	—	—	—	—	0.029 (3) ^b
—	—	—	—	—	—	+ 1.525
—	—	—	0.0195 (2)	0.519 (6)	0.388 (10)	—
—	—	—	+ 1.701	— 0.033	+ 0.198	—
—	—	0.381 (6)	0.783 (4)	—	—	—
—	—	+ 0.212	— 0.558	—	—	—
—	0.031 (1)	0.242 (2)	0.421 (6)	—	—	—
—	+ 1.495	+ 0.495	+ 0.139	—	—	—
—	0.062 (7)	0.425 (7)	0.665 (7)	—	—	—
—	+ 1.180	+ 0.131	— 0.299	—	—	—
0.448 (4)	—	0.327 (6)	0.621 (6)	—	—	—
+ 0.090	—	+ 0.313	— 0.214	—	—	—
0.158 (2)	—	—	—	0.205 (4)	0.0993 (4)	0.71 (5)
+ 0.727	—	—	—	+ 0.589	+ 0.957	— 0.389
0.410 (5)	—	0.295 (4)	0.600 (8)	—	—	—
+ 0.159	—	+ 0.378	— 0.176	—	—	—
—	—	0.556 (2)	0.860 (2)	—	—	—
—	—	— 0.098	— 0.789	—	—	—
0.127 (2)	—	—	—	0.229 (4)	0.153 (4)	0.75 (3)
+ 0.835	—	—	—	+ 0.527	+ 0.743	— 0.477
0.0832 (4)	—	0.0701 (2)	0.151 (6)	0.715 (4)	0.780 (5)	—
+ 1.042	—	+ 1.124	+ 0.751	— 0.399	— 0.550	—
0.0337 (2)	—	—	—	0.0975 (4)	0.0349 (4)	0.51 (3)
+ 1.457	—	—	—	+ 0.966	+ 1.441	— 0.017
—	0.0785 (11)	0.510 (7)	0.696 (5)	—	—	—
—	+ 1.070	— 0.016	— 0.361	—	—	—
0.510 (4)	—	—	—	0.730 (4)	0.745 (5)	—
— 0.017	—	—	—	— 0.432	— 0.465	—
0.246 (6)	—	—	—	0.0539 (9)	0.0149 (6)	0.467 (2)
+ 0.487	—	—	—	+ 1.244	+ 1.820	+ 0.057
—	0.205 (4)	0.806 (6)	—	—	—	—
—	+ 0.589	— 0.619	—	—	—	—
—	—	0.351 (5)	0.622 (4)	—	—	—
—	—	+ 0.267	— 0.217	—	—	—
—	0.240 (5)	—	—	—	—	—
—	+ 0.501	—	—	—	—	—
0.530 (4)	0.085 (6)	0.588 (2)	0.818 (4)	—	—	—
+ 0.052	+ 1.029	— 0.154	— 0.653	—	—	—

(Fortsetzung S. 106)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Gemim (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Herkunft
71	Digoxigenin (Dxg) (3 β , 12 β , 14 β -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Y
72	Dxg-monodigitoxosid ¹⁶	- β , D-Dxs	K
73	Dxg-bisdigitoxosid ¹⁶	(- β , D-Dxs) ₂	K
74	Digoxin	(- β , D-Dxs) ₃	Y
75	Neodigoxin ¹⁷	(- β , D-Dxs) ₂ - β , D-Dxs (1,3)	K
76	Digoxosid ¹⁸	(- β , D-Dxs) ₄	K
77	Lanatosid C	(- β , D-Dxs) ₂ -3Ac- β , D-Dxs- β , D-Gls	K, W
78	Desacetyl-lanatosid C ¹⁹	(- β , D-Dxs) ₃ - β , D-Gls	W
79	Diginatigenin (Dmg) (3 β , 12 β , 14 β , 16 β -Tetrahydroxy-5 β -cardenolid)	—	Mu, Od
80	Diginatin	(- β , D-Dxs) ₃	Mu
81	16-Acetyl-Dmg ²⁰ (3 β , 12 β , 14 β -Trihydroxy-16 β -acetoxy-5 β -cardenolid)	—	Od
82	Sarmentogenin (3 β , 11 α , 14 β -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	T
83	Rhodexin A	- α , L-Rhs	Na
84	Sarnovid	- β , D-Dls	Re
85	Nigrescigenin ¹¹ (= Sarmentosigenin A) (3 β , 11 α , 14 β -Trihydroxy-19-oxo-5 β -cardenolid)	—	Re
86	Sarmentosid A	- α , L-Tlms	Re
87	Gambufotalin (3 β , 11 α , 14 β -Trihydroxy-5 β -bufadienolid)	—	Me
88	Periplogenin (Pplg) (3 β , 5 β , 14 β -Trihydroxy-cardenolid)	—	T
89	10 β -Hydroxy-19-mor-Pplg ¹² (3 β , 5 β , 10 β , 14 β -Tetrahydroxy-19-mor-cardenolid)	—	W
90	Telocinobufagin (3 β , 5 β , 14 β -Trihydroxy-bufadienolid)	—	T

Fußnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
—	—	0.088 (11)	0.126 (9)	0.706 (7)	0.619 (8)	—
—	—	+ 1.014	+ 0.841	— 0.381	— 0.211	—
0.536 (4)	—	0.0602 (7)	0.103 (12)	0.704 (6)	0.642 (6)	—
— 0.062	—	+ 1.193	+ 0.940	— 0.376	— 0.254	—
0.490 (4)	—	0.0536 (7)	0.108 (10)	0.715 (6)	0.715 (4)	—
+ 0.016	—	+ 1.246	+ 0.918	— 0.399	— 0.399	—
0.463 (4)	—	0.0508 (9)	0.115 (12)	0.743 (8)	0.745 (4)	—
+ 0.065	—	+ 1.272	+ 0.888	— 0.461	— 0.465	—
0.396 (4)	—	0.0336 (3)	0.0482 (4)	0.625 (4)	0.570 (4)	—
+ 0.183	—	+ 1.458	+ 1.290	— 0.222	— 0.122	—
—	—	0.0375 (5)	—	0.74 (4) ^b	0.71 (1) ^b	—
—	—	+ 1.409	—	— 0.454	— 0.389	—
—	—	—	0.0021 (2)	0.166 (17)	0.0917 (15)	0.686 (6)
—	—	—	+ 2.675	+ 0.701	+ 0.996	— 0.339
—	—	—	—	0.0387 (13)	0.0164 (7)	0.51 (15)
—	—	—	—	+ 1.395	+ 1.778	— 0.017
0.357 (5)	—	0.025 (5)	0.0255 (6)	0.433 (8)	0.245 (8)	0.73 (4)
+ 0.255	—	+ 1.590	+ 1.582	+ 0.117	+ 0.489	— 0.432
0.328 (4)	—	—	0.0235 (6)	0.517 (7)	0.406 (10)	0.84 (6)
+ 0.311	—	—	+ 1.619	— 0.030	+ 0.165	— 0.720
—	—	—	0.121 (4)	0.678 (4)	0.600 (5)	—
—	—	—	+ 0.863	— 0.323	— 0.176	—
0.404 (4)	—	0.107 (9)	0.127 (7)	0.665 (6)	0.587 (8)	—
+ 0.169	—	+ 0.921	+ 0.838	— 0.298	— 0.153	—
0.412 (4)	—	—	0.0068 (2)	0.307 (6)	0.157 (10)	0.681 (6)
+ 0.154	—	—	+ 2.168	+ 0.353	+ 0.730	— 0.329
0.0749 (4)	—	0.0134 (2)	0.0123 (4)	0.267 (6)	0.158 (4)	0.615 (6)
+ 1.091	—	+ 1.867	+ 1.904	+ 0.439	+ 0.727	— 0.203
—	—	—	0.0159 (4)	0.352 (7)	0.176 (6)	0.62 (6)
—	—	—	+ 1.791	+ 0.265	+ 0.670	— 0.213
—	—	—	—	0.117 (5)	0.0375 (4)	0.456 (6)
—	—	—	—	+ 0.878	+ 1.409	+ 0.077
0.548 (2)	—	0.172 (5)	0.240 (7)	0.775 (4)	0.765 (2)	—
— 0.084	—	+ 0.683	+ 0.501	— 0.537	— 0.513	—
0.120 (4)	0.0417 (4)	0.297 (10)	0.386 (9)	0.870 (5)	0.863 (10)	—
+ 0.865	+ 1.361	+ 0.373	+ 0.206	— 0.826	— 0.799	—
—	—	0.065 (4)	0.0588 (4)	0.490 (2)	0.359 (6)	—
—	—	+ 1.158	+ 1.201	+ 0.017	+ 0.252	—
0.207 (4)	0.0713 (4)	0.445 (2)	0.526 (2)	—	—	—
+ 0.583	+ 1.115	+ 0.096	— 0.045	—	—	—

(Fortsetzung S. 108)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
91	<i>Gomphogenin</i> ⁴³ (2 α ,3 β ,14 β -Trihydroxy-5 α -cardenolid)	—	Wa
92	Gomphosid ⁴³	Kohlenhydratanteil ein 4,6-Didesoxyhexoson	Wa
93	β - <i>Anhydrogomphogenin</i> ⁴³ (2 α ,3 β -Dihydroxy-5 α -cardadien-14,20(22)-olid)	—	Wa
94	<i>Acovenosigenin</i> ^d (1 β ,3 β ,14 β -Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	—
95	Acovenosid A	- α ,L-Acvs	K,Re
96	Acobiosid A	- α ,L-Acvs- β ,D-Gls	K
97	<i>Cannogenin</i> (3 β ,14 β -Dihydroxy-19-oxo-5 β -cardenolid)	—	Re
98	Apocannosid	- β ,D-Cys	Ge
99	Thevetin A	- α ,L-Ths-(- β ,D-Gls) ₂	Fr
100	<i>Carpogenin</i> (3 α ,14 β -Dihydroxy-19-oxo-5 β -cardenolid)	—	Re
101	<i>Cannogenol</i> (3 β ,14 β ,19-Trihydroxy-5 β -cardenolid)	—	Ko
102	Desglucoericordin ⁴⁴	- β ,D-Gums	Ko
103	Ericordin ⁴⁴	- β ,D-Gums- β ,D-Gls	Ko
104	<i>Adonitoxigenin</i> ^d (3 β ,14 β ,16 β -Trihydroxy-19-oxo-5 β -cardenolid)	—	—
105	Adonitoxin	- α ,L-Rhs	K
106	3'-Acetyl-adonitoxin ⁴⁵	-3Ac- α ,L-Rhs	Ce
	<i>Adonitoxigenol</i> (3 β ,14 β ,16 β ,19-Tetrahydroxy-5 β -cardenolid)	—	—
107	Adonitoxol ⁴⁶	- α ,L-Rhs	Ma
108	<i>Antiogenin</i> ^{47,d} (3 β ,5 β ,12 β ,14 β -Tetrahydroxy-cardenolid)	—	—

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
	wie Nummer 93		wie Nummer 93	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	0.297 (2)	0.457 (4)	—	—	—
—	—	+ 0.382	+ 0.074	—	—	—
—	0.0475 (2)	0.422 (3)	0.625 (8)	—	—	—
—	+ 1.302	+ 0.137	— 0.223	—	—	—
—	0.035 (1)	0.273 (8)	0.370 (10)	0.865 (4)	0.849 (6)	—
—	+ 1.440	+ 0.426	+ 0.230	— 0.807	— 0.750	—
—	—	0.138 (8)	0.223 (12)	0.805 (4)	0.773 (4)	—
—	—	+ 0.795	+ 0.541	— 0.616	— 0.532	—
—	—	—	—	0.0267 (10)	0.009 (5)	0.345 (4)
—	—	—	—	+ 1.562	+ 2.042	+ 0.278
0.248 (2)	—	0.343 (2)	0.419 (10)	0.874 (6)	0.866 (6)	—
+ 0.482	—	+ 0.282	+ 0.142	— 0.841	— 0.810	—
—	—	0.593 (2)	0.782 (6)	—	—	—
—	—	— 0.163	— 0.554	—	—	—
0.246 (2)	—	—	—	—	—	0.270 (5)
+ 0.487	—	—	—	—	—	+ 0.432
0.236 (2)	—	0.257 (2)	0.334 (8)	0.840 (4)	0.827 (6)	—
+ 0.511	—	+ 0.462	+ 0.301	— 0.720	— 0.679	—
0.294 (2)	—	0.063 (2)	0.0675 (10)	0.571 (7)	0.450 (6)	—
+ 0.381	—	+ 1.172	+ 1.140	— 0.124	+ 0.087	—
0.157 (4)	—	—	—	0.210 (5)	0.109 (10)	0.591 (4)
+ 0.730	—	—	—	+ 0.575	+ 0.913	— 0.160
0.0565 (4)	—	—	—	0.0029 (4)	0.0018 (3)	0.146 (4)
+ 1.223	—	—	—	+ 2.538	+ 2.744	+ 0.767
—	—	0.0547 (4)	0.0715 (8)	0.643 (6)	0.472 (6)	—
—	—	+ 1.238	+ 1.113	— 0.256	+ 0.049	—
0.151 (2)	—	—	0.0039 (6)	0.215 (10)	0.084 (8)	0.564 (4)
+ 0.750	—	—	+ 2.402	+ 0.562	+ 1.038	— 0.112
—	—	—	—	0.600 (4)	0.374 (4)	—
—	—	—	—	+ 0.176	+ 0.224	—
—	—	—	—	—	—	—
0.207 (2)	—	—	—	0.062 (4)	0.023 (2)	0.355 (4)
+ 0.583	—	—	—	+ 1.180	+ 1.628	+ 0.259
—	—	0.0275 (4)	0.0276 (6)	0.440 (4)	0.241 (6)	0.66 (3)
—	—	+ 1.549	+ 1.547	+ 0.105	+ 0.499	+ 0.288

(Fortsetzung S. 110)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
109	Antiosid ⁴⁷	- α ,L-Rhs	Re
110	<i>Antiarigenin</i> ^{47,d} (3 β ,5 β ,12 β ,14 β -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid)	—	—
111	α -Antiarin ⁴⁷	- β ,D-Gums	Re
112	β -Antiarin ⁴⁷	- α ,L-Rhs	Re
	<i>Bipindogenin</i> (3 β ,5 β ,11 α ,14 β -Tetrahydroxy-cardenolid)	—	—
113	Lokundjosid	- α ,L-Rhs	Wi
114	<i>Strophanthidin</i> (Strdn) (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-19-oxo-cardenolid)	—	K,T
115	Cymarın	- β ,D-Cys	K,Ge
118	Helveticosid	- β ,D-Dxs	A,K
119	Erysimosid	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	A,K
120	Convallatoxin	- α ,L-Rhs	Y
121	Strdn- α ,D-rhamnosid ⁴⁸	- α ,D-Rhs	Z
122	Strdn- β ,D-rhamnosid ²⁸	- β ,D-Rhs	Z
123	Convallosid	- α ,L-Rhs- β ,D-Gls	Wi
124	Strdn- β ,D-glucosid	- β ,D-Gls	Uh
125	Strdn- α ,L-mannosid ⁴⁸	- α ,L-Mns	Z
126	Strdn- α ,D-mannosid ⁴⁸	- α ,D-Mns	Z
127	Strdn- β ,D-xylosid	- β ,D-Xyls	Uh
128	Strdn- β ,L-arabınosid	- β ,L-Ars	Uh
129	Corchorosid A	- β ,D-Bvs	Fr
130	Olitorısıd	- β ,D-Bvs- β ,D-Gls	A
131	Desglucocheırotoxın	- β ,D-Gums	Wi
132	Strdn-tetrahydropyranyläther ²⁰	—	Z
133	Erycanosid ^{40,c}	-2-Des- β ,D-Gls- β ,D-Gls	Ma

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M accl. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.0955 (4) + 0.976	—	—	—	0.0493 (12) + 1.285	0.0125 (4) + 1.897	0.33 (3) + 0.308
—	—	—	—	0.323 (4) + 0.321	0.100 (4) + 0.954	0.556 (4) — 0.098
0.032 (4) + 1.481	—	—	—	0.0389 (10) + 1.393	0.0075 (4) + 2.122	0.274 (5) + 0.423
0.0336 (4) + 1.459	—	—	—	0.0235 (8) + 1.618	0.0044 (4) + 2.354	0.202 (5) + 0.597
—	—	—	—	—	—	—
0.081 (4) + 1.055	—	—	—	0.0595 (5) + 1.199	0.0145 (3) + 1.833	0.35 (4) + 0.269
0.0346 (6) + 1.445	—	0.150 (12) + 0.754	0.142 (16) + 0.780	0.760 (27) — 0.501	0.640 (14) — 0.250	0.793 (7) — 0.583
0.089 (6) + 1.010	—	0.271 (13) + 0.429	0.338 (9) + 0.292	0.830 (4) — 0.689	0.850 (5) — 0.753	—
0.0665 (4) + 1.147	—	0.0676 (11) + 1.140	0.0649 (11) + 1.159	0.613 (3) — 0.200	0.486 (8) + 0.024	—
—	—	—	—	0.0173 (5) + 1.755	0.0051 (3) + 2.290	—
0.0455 (8) + 1.322	—	0.0222 (4) + 1.643	0.0030 (2) + 2.517	0.171 (14) + 0.685	0.067 (10) + 1.144	0.487 (6) + 0.022
0.0545 (8) + 1.239	—	—	—	0.179 (4) + 0.662	0.069 (4) + 1.130	0.46 (3) + 0.070
0.0270 (4) + 1.557	—	—	0.0012 (2) + 2.920	0.0928 (10) + 0.990	0.0334 (6) + 1.461	0.34 (3) + 0.288
—	—	—	—	0.0072 (4) + 2.140	0.0014 (3) + 2.853	—
—	—	—	—	0.0207 (8) + 1.676	0.0046 (4) + 2.336	0.077 (4) + 1.079
—	—	—	—	0.0236 (6) + 1.617	0.0058 (4) + 2.233	—
—	—	—	—	0.0255 (6) + 1.582	0.0066 (4) + 2.178	—
—	—	—	—	0.111 (5) + 0.904	0.0349 (4) + 1.441	0.36 (2) + 0.250
—	—	—	—	0.0756 (6) + 1.087	0.0225 (6) + 1.638	—
0.0393 (4) + 1.389	—	0.0383 (6) + 1.400	0.033 (8) + 1.468	0.533 (3) — 0.057	0.359 (6) + 0.252	—
—	—	—	—	0.0170 (6) + 1.762	—	0.255 (2) + 0.465
0.042 (2) + 1.358	—	—	—	0.275 (5) + 0.421	0.114 (6) + 0.891	—
—	0.133 (2) + 0.814	—	—	—	—	—
0.021 (2) + 1.669	—	—	—	0.120 (4) + 0.865	0.0324 (10) + 1.475	0.47 (5) + 0.052

(Fortsetzung S. 112)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
134	<i>Hellebrigenin</i> (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-19-oxo-bufadienolid)	—	Me
135	Desglucohellebrin	- α ,L-Rhs	Ma
136	Hellebrin	- α ,L-Rhs- β ,D-Gls	Ma,T
137	<i>Strophanthidol</i> (3 β ,5 β ,14 β ,19-Tetrahydroxy-cardenolid)	—	K,T
138	Cymarol	- β ,D-Cys	K
139	Convallatoxol	- α ,L-Rhs	Y
140	Erysimosol	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	A
141	<i>Hellebrigenol</i> (3 β ,5 β ,14 β ,19-Tetrahydroxy-bufadienolid)	—	Me
142	<i>Strophanthidinsäure</i> ⁴² (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-cardenolid-19-säure)	—	A
143	Cymarinsäure ⁴²	- β ,D-Cys	Re
	<i>Strophanthidinsäuremethylester</i> (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-cardenolid-19-säuremethylester)	—	—
144	Cymarinsäuremethylester ⁴²	- β ,D-Cys	Re
145	<i>Strophadogenin</i> ⁴⁵ (3 β ,5 β ,14 β ,16 β -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid)	—	K
146	Vernadigin ⁴⁵	- β ,D-Dns	Ce
147	Gipsobiosid ⁵⁰	- β ,D-Dxs- β ,D-Xyls	A
148	<i>16-Formyl-Strophadogenin</i> (3 β ,5 β ,14 β -Trihydroxy-16 β -formyloxy-19-oxo-cardenolid)	—	K
149	<i>Ouabagenin</i> (1 β ,3 β ,5 β ,11 α ,14 β ,19-Hexa-hydroxy-cardenolid)	—	T
150	Ouabain	- α ,L-Rhs	Y
151	Acolongiflorosid K ⁵¹	- α ,L-Tlms	Re
152	<i>Canarigenin</i> ⁵² (3 β ,14 β -Dihydroxy-cardadien-4,20(22)-olid)	—	Me

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.049 (4)	—	0.227 (4)	0.267 (4)	0.823 (8)	0.818 (6)	—
+ 1.288	—	+ 0.533	+ 0.438	—0.667	—0.653	—
0.087 (6)	—	—	—	0.281 (4)	0.132 (4)	0.583 (6)
+ 1.021	—	—	—	+ 0.408	+ 0.818	—0.145
0.0365 (4)	—	—	—	0.0134 (4)	0.0035 (3)	0.232 (3)
+ 1.422	—	—	—	+ 1.866	+ 2.454	+ 0.520
0.049 (8)	—	0.0762 (14)	0.0611 (11)	0.599 (5)	0.430 (3)	0.705 (4)
+ 1.288	—	+ 1.084	+ 1.188	—0.174	+ 0.122	—0.378
0.124 (6)	—	0.143 (8)	0.137 (5)	0.665 (4)	0.620 (5)	—
+ 0.849	—	+ 0.777	+ 0.799	—0.298	—0.213	—
0.0715 (6)	—	—	—	0.0761 (8)	0.027 (5)	0.385 (6)
+ 1.113	—	—	—	+ 1.084	+ 1.557	+ 0.203
—	—	—	—	0.0051 (6)	0.0018 (2)	0.085 (2)
—	—	—	—	+ 2.290	+ 2.744	+ 1.032
0.081 (4)	—	0.125 (4)	0.124 (4)	0.701 (4)	0.645 (2)	0.785 (4)
+ 1.055	—	+ 0.843	+ 0.849	—0.370	—0.259	—0.562
—	—	0.0324 (3)	0.0313 (4)	—	—	0.64 (2)
—	—	+ 1.472	+ 0.149	—	—	—0.250
0.030 (6)	—	0.054 (4)	0.066 (4)	—	—	—
+ 1.510	—	+ 1.243	+ 1.150	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
0.103 (6)	—	0.305 (3)	0.401 (4)	—	—	—
+ 0.940	—	+ 0.356	+ 0.174	—	—	—
—	—	—	0.0199 (6)	0.484 (4)	0.210 (4)	0.658 (8)
—	—	—	+ 1.693	+ 0.028	+ 0.575	—0.284
—	—	—	0.0124 (2)	0.418 (4)	0.163 (4)	0.585 (4)
—	—	—	+ 1.899	+ 0.144	+ 0.711	—0.149
—	—	—	—	0.0162 (4)	0.0045 (4)	0.237 (2)
—	—	—	—	+ 1.783	+ 2.345	+ 0.508
—	—	—	0.067 (6)	0.688 (4)	0.464 (2)	0.730 (4)
—	—	—	+ 1.145	—0.343	+ 0.063	—0.432
—	—	—	—	0.0278 (4)	0.008 (4)	0.19 (5)
—	—	—	—	+ 1.543	+ 2.093	+ 0.630
—	—	—	—	—	—	0.046 (5)
—	—	—	—	—	—	+ 1.317
—	—	—	—	—	—	0.085 (5)
—	—	—	—	—	—	+ 1.032
0.553 (4)	0.084 (4)	0.530 (4)	0.734 (4)	—	—	—
—0.091	+ 1.038	—0.051	—0.441	—	—	—

(Fortsetzung S. 114)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
153	Canaridigitoxosid ⁵²	- β ,D-Dxs	De
154	Glucocanaridigitoxosid ⁵³	- β ,D-Dxs- β ,D-Gls	De
155	<i>Xysmalogenin</i> (3 β ,14 β -Dihydroxy-cardadien-5,20(22)-olid)	—	Re
	<i>Adynerigenin</i> (3 β -Hydroxy-8 β ,14 β -epoxy-5 β -cardenolid)	—	—
156	Adynerin	- β ,D-Dns	Ts
	<i>Tanghinigenin</i> (3 β ,14 β -Dihydroxy-7 β ,8 β -epoxy-5 β -cardenolid)	—	—
157	Desacetyltanghinin	- α ,L-Ths	Fr
158	Desacetylprotanghinin ^d	- α ,L-Ths- β ,D-Gls	—
159	Protanghinin	-2Ac- α ,L-Ths- β ,D-Gls	Fr
160	<i>Cerberigenin</i> ⁵⁴ (3 β ,14 β -Dihydroxy-11 β ,12 β -epoxy-5 β -cardenolid)	—	Wa
161	Desacetylcerbertin ⁵⁴	- α ,L-Ths	Wa
162	Cerbertin ⁵⁴	-Ac- α ,L-Ths	Wa
	<i>Scillarenin A</i> (3 β ,14 β -Dihydroxy-bufatrien-4,20,22-olid)	—	—
163	Scillaren A	- α ,L-Rhs- β ,D-Gls	W
	<i>Scillirosidin</i> (3 β ,8 β ,14 β -Trihydroxy-6 β -acetoxy-bufatrien-4,20,22-olid)	—	—
164	Scillirosid	- β ,D-Gls	W
	<i>Coroglaucigenin</i> (3 β ,14 β ,19-Trihydroxy-5 α -cardenolid)	—	—
165	Frugosid	- β ,D-Alms	Re
	<i>Bovogenin A</i> (3 β ,14 β -Dihydroxy-19-oxo-5 α -bufadienolid)	—	—
166	Bovosid A	- α ,L-Ths	Ts

Fussnoten, s. S. 116.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
0.485 (2) + 0.026 0.259 (2) + 0.456	0.034 (3) + 1.453 — —	0.420 (4) + 0.140 — —	0.659 (6) — 0.286 — —	— — 0.182 (6) + 0.653	— — 0.129 (2) + 0.829	— — 0.682 (4) — 0.331
0.578 (2) — 0.137 — —	0.087 (4) + 1.021 — —	0.525 (2) — 0.043 — —	0.723 (4) — 0.416 — —	— — — —	— — — —	— — — —
0.527 (2) — 0.047 — —	0.152 (2) + 0.747 — —	— — — —	0.871 (6) — 0.381 — —	— — — —	— — — —	— — — —
— — — —	— — — —	— — — —	0.451 (6) + 0.086 — —	— — — —	— — — —	— — — —
0.408 (2) + 0.162 — —	— — — —	— — — —	— — — —	0.171 (10) + 0.685 0.690 (4) — 0.347	0.0916 (10) + 0.996 0.579 (6) — 0.140	— — — —
— — — —	— — — —	0.235 (4) + 0.513 0.145 (4) + 0.771	0.350 (6) + 0.270 0.280 (4) + 0.409	0.862 (3) — 0.796 0.817 (3) — 0.650	0.826 (5) — 0.676 0.779 (5) — 0.547	— — — —
— — — —	0.0782 (2) + 1.072 — —	0.666 (4) — 0.300 — —	0.840 (4) — 0.720 — —	— — — —	— — — —	— — — —
0.508 (3) — 0.014 — —	— — — —	— — — —	— — — —	0.219 (4) + 0.552 — —	0.132 (5) + 0.818 — —	0.681 (4) — 0.329 — —
0.168 (3) + 0.695 — —	— — — —	— — — —	— — — —	0.182 (4) + 0.653 — —	0.120 (4) + 0.865 — —	0.61 (3) — 0.194 — —
0.203 (4) + 0.594 — —	— — — —	— — — —	0.0046 (2) + 2.339 — —	0.184 (5) + 0.647 — —	0.108 (2) + 0.917 — —	0.63 (5) — 0.231 — —
— — — —	— — — —	— — — —	0.326 (2) + 0.316 — —	0.848 (4) — 0.747 — —	0.854 (6) — 0.767 — —	— — — —

(Fortsetzung S. 116)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids	Her- kunft
	<i>Syriogenin</i> (3 β , 12 β , 14 β -Trihydroxy-5 α -cardenolid)	—	—
167	Syriobiosid ^{30, 55, c}	- α , L-Rhs-?D-Gls	Ma
168	Syriosid ^{30, 55, c}	- α , L-Rhs-?D-Gls- β , D-Gls	Ma
169	<i>Monoanhydro-Gg</i> (3 β , 16 β -Dihydroxy-5 β -cardadien-14, 20(22)-olid)	—	Y
170	<i>Dianhydro-Gg</i> (3 β -Hydroxy-5 β -cardatrien-14, 16, 20(22)-olid)	—	Y
171	<i>16-Propionyl-Gg(m-16-pGg)</i> (3 β , 14 β -Dihydroxy-16 β -propionyloxy-5 β -cardenolid)	—	Y
172	m-16-pGg-tridigitoxosid	(- β , D-Dxs) ₃	Y
173	<i>Dipropionyl-Gg</i> (14 β -Hydroxy-3 β , 16 β -dipropionyloxy-5 β -cardenolid)	—	Y
174	<i>16-Butyryl-Gg</i> (3 β , 14 β -Dihydroxy-16 β -butyryloxy-5 β -cardenolid)	—	Y
175	3 β -Acetoxy-14 α , 15 α -epoxy-5 β -cardenolid ⁵⁶	—	Sa
176	3 β -Acetoxy-14 β , 15 β -epoxy-5 β -cardenolid ⁵⁷	—	En, Sa
177	<i>Resibufogenin</i> (3 β -Hydroxy-14 β , 15 β -epoxy-5 β -bufadienolid)	—	Me
178	3 β -Acetoxy-15-oxo-5 β , 14 β -cardenolid ⁵⁶	—	En
179	3 β -Hydroxy-15-oxo-5 β , 14 α -cardenolid ⁵⁶	—	En, Sa
180	3 β -Acetoxy-15-oxo-5 β , 14 β , 17 β H-cardenolid ⁵⁸	—	Sa
181	3 β -Hydroxy-5 α , 14 α , 17 β H-cardenolid ⁵⁹	—	Od

^a Die R_F -Werte liegen ausserhalb des messbaren Bereichs. Die R_M -Werte wurden errechnet (vgl. III. Mitt., S. 141).

^b Die Werte sind ungenau (s. dazu S. 96).

^c Zur Struktur von Rhodexin C, Erycanosid, Syriosid und Syriobiosid, vgl. aber die Ausführungen am Schluss der III. Mitt.

^d Die Substanzen wurden nach den im experimentellen Teil gegebenen Vorschriften durch Desacetylierung (Desacetyloleandrin, Desacetyl-rhodexin B, Desacetylprotanghinin) bzw. saure Spaltung von Glykosiden (Acovenosigenin aus Acovenosid A, Adonitoxigenin aus Adonitoxin, Antiogenin aus Antiosid, Antiarigenin aus α -Antiarin) dargestellt und als Rohprodukte chromatographiert.

R_F R_M acet. Verb.	System 0	R_F R_M System I	R_F R_M System II	R_F R_M System III	R_F R_M System IV	R_F R_M System V
—	—	—	—	—	—	—
0.019 (2) + 1.288	—	—	—	0.195 (4) + 0.616	0.0541 (4) + 1.242 0.0323 (4) + 1.477	0.58 (4) — 0.140
—	—	—	—	0.0142 (4) + 1.842 0.0077 (4) + 2.110	0.0064 (2) + 2.191 0.002 (2) + 2.698	0.26 (1) + 0.454
—	0.210 (2) + 0.574	—	—	—	—	—
—	0.547 (2) — 0.083	—	—	—	—	—
0.625 (5) — 0.222 0.594 (5) — 0.166	0.153 (4) + 0.745 — —	0.628 (3) — 0.227 0.535 (3) — 0.061	0.835 (4) — 0.704 0.771 (4) — 0.527	— — — —	— — — —	— — — —
—	0.749 (4) — 0.474	—	—	—	—	—
—	0.255 (4) + 0.464 0.787 (2) — 0.567 0.817 (2) — 0.651	—	—	—	—	—
(0.919) (2) (— 1.055)	0.505 (4) — 0.009 0.732 (2) — 0.436	—	—	—	—	—
0.622 (2) — 0.217	0.136 (2) + 0.864 0.698 (2) — 0.364	—	—	—	—	—
> 0.9	0.559 (2) — 0.103	—	—	—	—	—

ANHANG ZU TABELLE I

ALPHABETISCHES NAMENVERZEICHNIS DER UNTERSUCHTEN CARDENOLIDE UND BUFADIENOLIDE

	<i>Nr. aus Tabelle I</i>		<i>Nr. aus Tabelle I</i>
3 β -Acetoxy-5 α ,14 α ,17 β H- cardenolid	181	Desacetyl-tanghinin	157
3 β -Acetoxy-14 α ,15 α -epoxy-5 β - cardenolid	175	Desgluco-cheirotxin	131
3 β -Acetoxy-14 β ,15 β -epoxy-5 β - cardenolid	176	Desgluco-ericordin	102
3 β -Acetoxy-15-oxo-5 β ,14 β - cardenolid	178	Desgluco-hellebrin	135
3 β -Acetoxy-15-oxo-5 β ,14 β ,17 β H- cardenolid	180	Desgluco-uzarin	36
3'-Acetyl-adonitoxin	106	Dianhydro-gitoxigenin	170
Acetyl-gitaloxin	59	Digifucocellobiosid	26
Acobiosid A	96	Diginatigenin	79
Acolongiflorosid K	151	Diginatigenin-16-monoacetat	81
Acovenosid A	95	Diginatin	80
Acovenosigenin	94	Digiprosid	23
Adonitoxigenin	109	Digitalinum verum	49
Adonitoxin	105	Digitoxigenin	1
Adonitoxol	107	Digitoxigenin-allomethylosid	15
Adynerin	156	Digitoxigenin-bisdigitoxosid	7
β -Anhydro-gitoxigenin	169	Digitoxigenin-2-desoxyallosid	16
Antiarigenin	110	Digitoxigenin-2-desoxyglucosid	17
α -Antiarin	111	Digitoxigenin- α ,D-digitoxosid	6
β -Antiarin	112	Digitoxigenin- β ,D-digitoxosid	5
Antigenin	108	Digitoxigenin-glucomethylosid	13
Antiosid	109	Digitoxigenin-gluconid	18
Apocannosid	98	Digitoxigenin-gluconidobisdi- toxosid	10
Bovosid A	166	Digitoxigenin-gluconidogluco- methylosid	14
Bufalin	32	Digitoxigenin- α ,D-rhamnosid	28
Bufotalin	69	Digitoxigenin- β ,D-rhamnosid	29
Canarigenin	152	Digitoxigenin-tetrahydropyranyl- äther	30
Canarigenin- β ,D-digitoxosid	153	Digitoxin	9
Canarigenin-gluconidobisdigitoxosid	154	Digoxigenin	71
Cannogenin	97	Digoxigenin-bisdigitoxosid	73
Cannogenol	101	Digoxigenin-monodigitoxosid	72
Carpogenin	100	Digoxin	74
Cerberigenin	160	Digoxosid	76
Cerbertin	162	1 β ,7 β -Dihydroxy-digitoxigenin	41
Convallatoxin	120	Ericordin	103
Convallatoxol	139	Erycanosid	133
Convallosid	123	Erysimosid	119
Corchorosid A	129	Erysimosol	140
Cymarın	115	Evatromonosid	5
Cymarinsäure	143	Frugosid	165
Cymarinsäure-methylester	144	Gamabufotalin	87
Cymarol	138	Gipsobiosid	147
Desacetyl-bufotalin	54	Gitaloxigenin	55
Desacetyl-cerbertin	161	Gitaloxin	58
Desacetyl-lanatosid A	12	Gitorin	44
Desacetyl-lanatosid B	47	Gitorosid	43
Desacetyl-lanatosid C	78	Gitosid	43
Desacetyl-protanghinin	158	Gitostin	50
Desacetyl-rhodexin B	52	Gitoxigenin	42
		Gitoxigenin-dipropionat	173
		Gitoxigenin-3-monoacetat	68

(Fortsetzung S. 119)

ANHANG ZU TABELLE I (Fortsetzung)

	<i>Nr. aus Tabelle I</i>		<i>Nr. aus Tabelle I</i>
Gitoxigenin-16-monoacetat	63	Oleandrin	66
Gitoxigenin-16-monobutyrat	174	Olitorisid	130
Gitoxigenin-monodigitoxosid	43	Ouabagenin	149
Gitoxigenin-16-monopropionat	171	Ouabain	150
Gitoxin	45		
Gitoxin-16-monoacetat	67	Periplogenin	88
Gitoxin-16-monopropionat	172	Protanghinin	159
Gluco-canaridigitoxosid	154	Purpureaglykosid A	12
Gluco-digifucosid	24	Purpureaglykosid B	47
Gluco-digitoxigenin-bis-digitoxosid	10		
Gluco-digitoxigenin-monodigito- xosid	8	Resibufogenin	177
Gluco-evatromonosid	8	Rhodexin A	83
Gluco-gitaloxin	60	Rhodexin B	64
Glucogitorosid	44	Rhodexin C	65
Gluco-lanadoxin	57		
Gluco-verodoxin	62	Sarmentogenin	82
Gomphogenin	91	Sarmentosid A	86
Gomphosid	92	Sarmentosigenin A	85
		Sarnovid	84
Hellebrigenin	134	Scillaren A	163
Hellebrigenol	141	Scillirosid	164
Hellebrin	136	Strophadogenin	145
Helveticosid	118	Strophadogenin-16-monoformiat	148
Honghelin	19	Strophanthidin	114
3 β -Hydroxy-5 α ,14 α ,17 β H- cardenolid	181	Strophanthidin- β ,L-arabinosid	128
7 β -Hydroxy-digitoxigenin	38	Strophanthidin- β ,D-glucosid	124
15 α -Hydroxy-digitoxigenin	40	Strophanthidin- α ,D-mannosid	126
7 β -Hydroxy-digitoxin	39	Strophanthidin- α ,L-mannosid	125
10 β -Hydroxy-19-nor-periplogenin	89	Strophanthidin- α ,D-rhamnosid	121
		Strophanthidin- β ,D-rhamnosid	122
Lanadoxin	56	Strophanthidin-tetrahydropyra- nyläther	132
Lanatosid A	11	Strophanthidin- β ,D-xylosid	127
Lanatosid B	46	Strophanthidinsäure	142
Lanatosid C	77	Strophanthidol	137
Lokundjosid	113	Strophanthin-g	150
		Strospesid	48
Menabegenin	31	Syriobiosid	168
		Syriosid	169
Neodigoxin	75		
Neogitostin	51	Telocinobufagin	90
Neogluco-digifucosid	25	Thevebiosid	22
Neodorobiosid G	4	Thevetin A	99
Neriifolin	20		
Nigrescigenin	85	Uzarigenin	33
		Uzarigenin- β ,D-digitoxosid	34
Odorobiosid G	3	Uzarin	37
Odorosid A	27		
Odorosid B	35	Veneniferin	21
Odorosid H	2	Vernadigin	146
Oleandrigenin	63	Verodoxin	61
Oleandrigenin-tridigitoxosid	67		
		Xysmalogenin	155

Den genannten Wissenschaftlern und Laboratorien sind wir zu grösstem Dank verpflichtet. Ohne ihre grosszügige Unterstützung hätte diese Arbeit nicht durchgeführt werden können.

Die letzten sieben Kolonnen geben die experimentellen Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen wieder. Dabei wird bei der jeweiligen Verbindung zunächst der mittlere R_F -Wert aufgeführt, wobei die in Klammern gesetzte Ziffer die Zahl von Versuchen angibt, aus denen der Mittelwert errechnet wurde. Darunter folgen die aus dem mittleren R_F -Wert berechneten R_M -Werte. Einzelheiten über die Auswertung der Chromatogramme sowie den Fehler, mit dem die R_M -Werte behaftet sind, können der II. Mitt. entnommen werden*. Für das apolare System 0 sind neben R_F - und R_M -Werten für einige in diesen Polaritätsbereich gehörende Glykoside und Genine auch Angaben über das chromatographische Verhalten peracetylierter Verbindungen enthalten, die nach der angegebenen Vorschrift aus den untersuchten herzwirksamen Glykosiden und Geninen hergestellt wurden.

Unter den dort beschriebenen Bedingungen werden alle Hydroxy-Gruppen an der Zuckerkette sowie im Genin, u.a. die 1 β -, 3 β -, 3 α -, 7 β -, 11 α -, 12 β -, 15 α -, 16 β - und 19-Hydroxy-Gruppen verestert. Natürlich handelt es sich bei den entstehenden Produkten nicht um chemisch genau definierte Verbindungen. Vielmehr ist die Acetylierung als eine einfach auszuführende Mikroreaktion anzusehen, deren chromatographische Kontrolle wertvolle, zusätzliche Informationen über eine unbekanntete Verbindung oder, wie in unserem Fall, interessante Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung zwischen benachbarten funktionellen Gruppen geben kann.

Nur bei ganz wenigen Substanzen (z.B. Acovenosid A, Acobiosid) ergab die durchgeführte Mikroacetylierung kein eindeutiges Ergebnis. In diesen Fällen, bei denen die entwickelten Chromatogramme mehrere gleichstarke Flecken erkennen liessen, ist in der Tabelle kein chromatographischer Befund angegeben. Andere peracetylierte Verbindungen waren zu polar für das System 0 und fehlen deshalb gleichfalls.

In Tabelle I sind einige Genine nicht mit einer laufenden Nummer versehen, da sie nur als Strukturhinweise für die ihnen folgenden Glykoside gelten. Als Anhang zur Tabelle I haben wir ein alphabetisches Namenregister angefügt, das die von uns untersuchten Verbindungen mit ihren laufenden Nummern aus Tabelle I enthält. Dadurch soll eine bessere Orientierung in Tabelle I ermöglicht werden.

DANK

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Dr. K. MACEK, Prag, für zahlreiche Anregungen herzlich danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Über 180 Herzglykoside und Genine, sowie deren peracetylierte Derivate wurden im Hinblick auf die Möglichkeit der Verwendung chromatographischer Daten als Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung in sechs Laufmittelsystemen pa-

* Die Angabe von drei bzw. bei Durchlaufchromatographie von vier Dezimalstellen bei den R_F -Werten in Tabelle I erfolgt aus praktischen Gründen und entspricht natürlich nicht der erreichbaren Messgenauigkeit (vgl. die Fehlerdiskussion in der II. Mitt.).

pierchromatographisch untersucht. Die experimentell ermittelten R_F -bzw. R_M -Werte werden in einer Tabelle aufgeführt.

SUMMARY

About 180 heart glycosides and genins, as well as their acetylated derivatives were investigated by paper chromatography in six solvent systems under experimental conditions suitable for chromatographic structure elucidation. R_F and R_M values are listed in a table.

LITERATUR

- 1 A. ZAFFARONI, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3828.
- 2 A. ZAFFARONI, *Recent Progr. Hormone Res.*, 8 (1953) 51.
- 3 I. E. BUSH, *Biochem. J.*, 50 (1952) 370.
- 4 I. E. BUSH, *The Chromatography of Steroids*, Pergamon, Oxford, 1961, 1964.
- 5 I. E. BUSH UND K. CROWSHAW, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 114.
- 6 O. SCHINDLER UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1951) 108.
- 7 G. BAUMGARTEN, *Die herzwirksamen Glykoside*, Thieme, Leipzig, 1963.
- 8 I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, 2. Aufl., Fischer, Jena, 1963.
- 9 F. KAISER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 556.
- 10 D. WALDI, *Chromatographie*, E. Merck AG, Darmstadt.
- 11 G. BAUMGARTEN, *Pharmazie*, 19 (1964) 549.
- 12 J. GREEN UND S. MARCINKIEWICZ, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 35.
- 13 J. BÜCHI UND M. SOLIVA, *Pharm. Acta Helv.*, 30 (1955) 154, 195, 265, 297.
H. G. BUNGENBERG DE JONG UND J. TH. HOOGEVEEN, *Proc. Acad. Sci. (Amsterdam)*, Ser. B, 63 (1960) 228, 243, 383;
Ibid., 64 (1961) 1, 18, 167, 183.
- 14 J. C. GIDDINGS, G. H. STEWART UND A. L. RUOFF, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 239.
- 15 M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, G. PATAKI UND R. WEBER, in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962, S. 79.
- 16 M. BRENNER, in K. MACEK UND I. M. HAIS (Herausgeber), *Stationary Phase in Paper and Thin-Layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam und Verlag der Tschechoslowak. Akad. der Wissenschaften, Prag, 1965, S. 263.
- 17 K. MACEK UND S. VANECEK, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 723.
- 18 A. R. MANZETTI UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 2320.
- 19 G. BAUMGARTEN, *Arch. Pharm.*, 295 (1962) 305.
- 20 F. KAISER, *Arch. Pharm.*, 299 (1966) 263.
- 21 F. KAISER, E. HAAK UND H. SPINGLER, *Ann. Chem.*, 688 (1965) 216.
- 22 W. W. ZORBACH UND TH. A. PAYNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4979.
- 23 F. KAISER, E. HAAK UND H. SPINGLER, *Ann. Chem.*, 678 (1964) 137.
- 24 W. W. ZORBACH UND W. BÜHLER, *Ann. Chem.*, 670 (1963) 116.
- 25 W. W. ZORBACH UND G. PIETSCH, *Ann. Chem.*, 655 (1962) 26.
- 26 F. KAISER, *Experientia*, 21 (1965) 575.
- 27 A. OKANO, K. HOJI, T. MIKI UND A. SAKASHITA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 7 (1959) 222.
- 28 W. W. ZORBACH, *Advan. Carbohydrate Chem.*, 21 (1966) 273.
- 29 W. W. ZORBACH, W. BÜHLER UND S. SAEKI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 735.
- 30 L. MASLER, Š. BAUER, O. BAUEROVÁ UND D. ŠIKL, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 872.
- 31 P. BELLET UND D. GÉRARD, *Ann. Pharm. Franc.*, 21 (1963) 593.
- 32 H. ISHII, T. TOZYO UND D. SATOH, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 11 (1963) 576.
- 33 Y. NOZAKI, *Agr. Biol. Chem. (Tokyo)*, 25 (1961) 879.
- 34 A. OKANO, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 6 (1958) 178.
- 35 H. NAWA UND M. UCHIBAYASHI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 6 (1958) 508.
- 36 E. HAAK, F. KAISER UND H. SPINGLER, *Naturwiss.*, 44 (1957) 633.
- 37 F. KAISER, E. HAAK UND H. SPINGLER, *Naturwiss.*, 46 (1959) 447.
- 38 F. KAISER, E. HAAK UND H. SPINGLER, *Naturwiss.*, 50 (1963) 668.
- 39 A. STOLL UND W. KREIS, *Helv. Chim. Acta*, 16 (1933) 1390.
- 40 M. OKADA, A. YAMADA UND M. ISHIDATE, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 8 (1960) 530.
- 41 R. BRANDT, H. KAUFMANN UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1844.
- 42 J. BINKERT, E. ANGLIKER UND A. V. WARTBURG, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 2122, 2139.

- 43 R. G. COOMBE UND T. R. WATSON, *Australian J. Chem.*, 17 (1964) 92.
- 44 J. F. MAKAREVICH, M. YA. TROPP UND D. G. KOLESNIKOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, 147 (1962) 849.
- 45 A. POLÁKOVÁ UND Z. ČEKAN, *Česk. Farm.*, 14 (1965) 59.
- 46 A. CSEREP, L. MASLER, D. ŠIKL UND Š. BAUER, *Chem. Zvesti*, 18 (1964) 273.
- 47 P. MÜHLRADT, EK. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 2164.
- 48 W. W. ZORBACH, S. SAEKI UND W. BÜHLER, *J. Med. Chem.*, 6 (1963) 298.
- 49 S. BAUER, O. BAUEROVÁ, L. MASLER UND D. ŠIKL, *Experientia*, 18 (1962) 441.
- 50 R. N. TURSUNOVA UND N. K. ABUBAKIROV, *Dokl. Akad. Nauk UzSSR*, 19 (9) (1962) 45.
- 51 P. HAUSCHILD-ROGAT, EK. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1244.
- 52 P. STUDER, S. K. PAVANARAM, C. R. GAVILANES, H. LINDE UND K. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 23.
- 53 J. DELGADO BENITEZ, A. GONZÁLEZ GONZÁLEZ UND F. GUTIERREZ JEREZ, *Ann. Fis. Quim.*, 61-B (1965) 551.
- 54 J. CABLE, R. G. COOMBE UND T. R. WATSON, *Australian J. Chem.*, 17 (1964) 1423;
Ibid., 18 (1965) 1079.
- 55 L. MASLER, Š. BAUER, O. BAUEROVÁ UND D. ŠIKL, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 27 (1962) 895.
- 56 CH. R. ENGEL UND G. BACH, *Steroids*, 3 (1964) 593.
- 57 P. HOFER, H. LINDE UND K. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1041.
- 58 T. WADA UND D. SATOH, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 308.
- 59 M. OKADA UND Y. SAITO, *Steroids*, 6 (1965) 357.
- 60 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 123.
- 61 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 141.

J. Chromatog., 32 (1968) 93-122