

CHROM. 3863

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

## V. MITTEILUNG\*\*. DÜNNESCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN HERZGLYKOSIDEN UND IHREN GENINEN

L. NOVER\*\*\*, G. JÜTTNER, S. NOACK, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER

Sektion Pharmazie der Martin-Luther-Universität, Lehrstuhl für Pharmakognosie, Halle, Forschungslaboratorium des VEB Ysat, Wernigerode, Institut für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (D.D.R.)

(Eingegangen am 31. Oktober 1968)

## SUMMARY

*The relationship between chemical structure and chromatographic behaviour of heart glycosides. V. Thin-layer chromatographic investigations of heart glycosides and their genins*

Thin-layer chromatographic data are presented for about 160 heart glycosides and genins as well as their peracetylated derivatives in four solvent systems with Kieselgel G as the adsorbent. Some special problems arising from the use of thin-layer chromatography for chromatographic structure determination (*cf.* the following part) are discussed. Chromatography of a test mixture of heart glycosides under widely varying experimental conditions proved  $\Delta R_M$  values to be the only reliable data for any numerical evaluation of chromatography.

## EINLEITUNG

Die chromatographische Strukturanalyse, deren theoretische Grundlagen häufig und eingehend erörtert worden sind (vgl. z.B. Lit. 2, 5 und 6), basiert auf der Tatsache, dass die funktionellen Gruppen innerhalb eines Moleküls einen charakteristischen und in erster Näherung von den übrigen Teilen des Moleküls unabhängigen Polaritätsbeitrag besitzen. Diesen kann man in Form seines  $\Delta R_M$ -Wertes<sup>§</sup> bestimmen und für die Vorausberechnung von  $R_M$ - und damit  $R_F$ -Werten anderer Verbindungen verwenden. In den ersten drei Mitteilungen dieser Serie (vgl. NOVER *et al.*<sup>1-3</sup>) haben

\* Herrn Prof. Dr. K. SCHREIBER danken wir für zahlreiche freundliche Hinweise.

\*\* I.-IV. Mitt. vgl. Lit. 1-4.

\*\*\* Anfragen bitten wir zu richten an: L. NOVER, Sektion Pharmazie der Martin-Luther-Universität, Lehrstuhl für Pharmakognosie, 402 Halle/Saale, Weinbergweg 2, D.D.R.

§  $R_M = \log (1/R_F - 1)$ ;  $\Delta R_M$  z.B. für eine Hydroxy-Gruppe =  $R_M$  (hydroxylierte Verbindung) -  $R_M$  (unhydroxylierte Verbindung).

wir über papierchromatographische (pc) Strukturanalyse an einer umfangreichen Sammlung von Herzglykosiden und Geninen berichtet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse haben uns veranlasst, diese Verbindungsklasse mit gleicher Zielstellung ebenfalls dünnschichtchromatographisch (dc) zu untersuchen.

Die Dünnschichtchromatographie (Dc) schien einigen Bearbeitern zunächst vor allem wegen der scharfen Begrenzung der Flecke auf dem Chromatogramm für die chromatographische Strukturanalyse besonders geeignet<sup>7</sup>. Es wurden jedoch bei eingehender Prüfung eine ganze Reihe von ernsthaften Schwierigkeiten erkennbar, die möglicherweise auch der Grund dafür sind, dass die wirklich verwertbaren experimentellen Ergebnisse bisher noch spärlich sind.

Die Adsorptionsfähigkeit des Schichtmaterials führt nämlich zu einem charakteristischen und häufig störenden Effekt bei der Dc. Alle zusammengesetzten Laufmittel erleiden durch unterschiedliche Adsorption ihrer Komponenten an die Trägerschicht eine mehr oder minder starke Entmischung, die zur Ausbildung mehrerer Fronten führt. Eine chromatographische Strukturanalyse, für die die Konstanz des Phasenverhältnisses und natürlich auch der Zusammensetzung der mobilen Phase eine unumgängliche Voraussetzung ist, ist unter diesen Umständen sehr erschwert. Die Versuchsergebnisse verschiedener Autoren, die sich scheinbar nicht in Übereinstimmung mit der  $R_M$ -Wert-Theorie befinden, lassen sich teilweise erklären, wenn man diese Fließmittelentmischung berücksichtigt (vgl. die Ausführungen von BRENNER *et al.*<sup>8</sup>).

Wichtige Voraussetzung einer dc Strukturanalyse ist demnach die Auswahl solcher Fließmittelsysteme, die keine oder eine so geringfügige Entmischung zeigen, dass sich diese nur in unmittelbarer Nähe der Front ( $R_F$ -Werte  $> 0.9$ ) störend auswirkt. Zwar ist eine Fließmittelentmischung bei Verwendung chemisch einheitlicher Lösungsmittel ausgeschlossen, doch ist deren Anwendbarkeit wegen der gewöhnlich ungenügenden Trenneigenschaften sehr beschränkt.

Eine Methode zur experimentellen Prüfung von Fließmittelsystemen hinsichtlich einer adsorptiven Entmischung ist u.a. von BUNGENBERG DE JONG UND HOOGVEEN beschrieben und theoretisch begründet worden<sup>8</sup> (vgl. auch Lit. 5). Verschiedene Fließmittelsysteme wurden nach dieser Methode geprüft, und in allen hier verwendeten Systemen (vgl. experimenteller Teil) war unter den angegebenen chromatographischen Bedingungen keine Veränderung der Zusammensetzung während des Aufsteigens im Adsorbens und auch kein Fließmittel-Gradient (vgl. die Ausführungen des folgenden Absatzes) nachweisbar. Dagegen mussten andere Fließmittelgemische, die z.T. eine weite Verbreitung haben und auch für Untersuchungen über Chromatographie-Struktur-Beziehungen verwendet werden (vgl. z.B. LISBOA, Lit. 19-21 in der VI. Mitt.<sup>9</sup>), hier verworfen werden (z.B. Benzol-Äthanol (80:20), Chloroform-Methanol (90:10), Äthylacetat-*n*-Heptan-Essigsäure (65:20:15); auch nach Zusatz von 50 % ihrer Sättigungskonzentration an Wasser).

In unseren vorausgegangenen Arbeiten über die pc Strukturanalyse bei Herzglykosiden ist darauf hingewiesen worden, dass für diese Methodik das aufsteigende Verfahren nicht brauchbar ist, da es hierbei zur Ausbildung eines durch die Schwerkraft bedingten Fließmittelgradienten kommt. Dieser ist bei der Dc gleichfalls vorhanden, auf Grund der kurzen Laufstrecke jedoch weniger ausgeprägt. Er überlagert sich mit dem schon oben beschriebenen Gradienten, der durch die adsorptive Entmischung der Fließmittelgemische entsteht. Im Gegensatz zur Pc ist bei der Dc die

Anwendung des absteigenden oder horizontalen Verfahrens, insbesondere für Untersuchungen von grossen Serien, apparativ sehr umständlich. Wir haben daher aufsteigend chromatographiert und durch Anwendung der von BRENNER *et al.*<sup>10</sup> (vgl. auch Lit. 5) beschriebenen Ausgleich-Technik den durch die Schwerkraft bedingten Gradienten weitgehend beseitigt. Dabei wurden die Platten, nachdem die Front das Ende der vorgegebenen Laufstrecke erreicht hatte, noch 15 Min. in der Kammer belassen. Ein Verlängern dieser Ausgleich-Zeit bis auf 2 Std. führte bei unseren Fließmittelsystemen zu keiner messbaren Veränderung der  $R_F$ -Werte mehr.

Neben der zu fordernden Konstanz des Phasenverhältnisses ist für Untersuchungen über Chromatographie-Struktur-Beziehungen die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse von ausschlaggebender Bedeutung. Von zahlreichen Autoren sind in jüngster Zeit Beiträge zu diesem Thema geliefert worden<sup>6,11-13</sup>. Bei der in diesem Zusammenhang notwendigen Standardisierung der Dc darf aber unter keinen Umständen die Einfachheit und universelle Anwendbarkeit der Methode verloren gehen<sup>6,14</sup>. Das in der vorliegenden Arbeit benutzte Verfahren entspricht dieser Forderung und ist von uns umfassend dargestellt und begründet worden<sup>6</sup>. Es kann in folgender Weise charakterisiert werden: aufsteigendes Verfahren unter Anwendung der Gradienten-Ausgleich-Technik (s.o.), Chromatographie an desaktivierten Schichten mit wasserhaltigen Fließmittelsystemen, Kammer mit Kammersättigung und genau festgelegter Anordnung der Platten innerhalb der Kammer, Auswertung der Chromatogramme mittels  $R_M$ - bzw.  $\Delta R_M$ -Werten.

Wir haben bereits wiederholt darauf hingewiesen<sup>2</sup>, dass die Verwendung von relativen  $R_F$ -Werten für die Auswertung von Chromatogrammen und den Vergleich von eigenen Ergebnissen mit denen der Literatur im Widerspruch zur thermodynamischen Grundlage der Chromatographie steht und dass unserer Meinung nach statt dessen  $\Delta R_M$ -Werte verwendet werden müssen. Im Zusammenhang mit den hier vorgelegten Untersuchungen haben wir versucht, diese Notwendigkeit bzw. den aus der Anwendung von  $\Delta R_M$ -Werten entstehenden Vorteil experimentell zu belegen. Dazu wurden die Bedingungen für die einstündige Klimatisierung der Platten vor dem Entwickeln sowie die Temperatur während des Entwickelns drastisch variiert (Temperatur 10–25°, rel. Luftfeuchtigkeit 10–87%). Die dabei erhaltenen Ergebnisse für ein Testgemisch von Digitalis-Glykosiden wurden hinsichtlich der  $R_F$ -Wert-Beziehungen (=  $R_x$ -Werte) bzw.  $R_M$ -Wert-Beziehungen (=  $\Delta R_M$ -Werte) zwischen den einzelnen Komponenten des Gemisches verglichen. Ein Beispiel, die Berechnung der  $R_F$ -Werte für Monoacetyl-digitoxin- $\beta$  mit Hilfe des aus einem Standardchromatogramm ermittelten, auf Gitoxin bezogenen  $R_x$ - bzw.  $\Delta R_M$ -Wertes, ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Dabei ist der unter den jeweiligen Bedingungen erhaltene  $R_F$ - bzw.  $R_M$ -Wert des Gitoxins den Berechnungen zugrunde gelegt worden. Alle Daten sind das Mittel von fünf Einzelwerten.

Fig. 1 macht deutlich, dass die Schwankungen der auf der Grundlage von  $R_x$ -Werten ermittelten  $R_F$ -Werte viel grösser sind als die tatsächlich für Monoacetyl-digitoxin- $\beta$  gefundenen. Dagegen stimmen die mit Hilfe des  $\Delta R_M$ -Wertes errechneten  $R_M$ - bzw.  $R_F$ -Werte mit den experimentell erhaltenen Daten innerhalb der Fehlergrenze überein. Aus Fig. 1 geht hervor, dass selbst bei  $R_x$ -Werten um 1 (in diesem Beispiel 1.91), bei denen die durch ihre Verwendung bedingten Fehler verhältnismässig klein sind, widersinnigerweise  $R_F$ -Werte  $> 1$  errechnet werden können. Aus all diesem geht hervor, dass  $\Delta R_M$ -Werte die einzig verlässlichen Grössen bei jeder Art

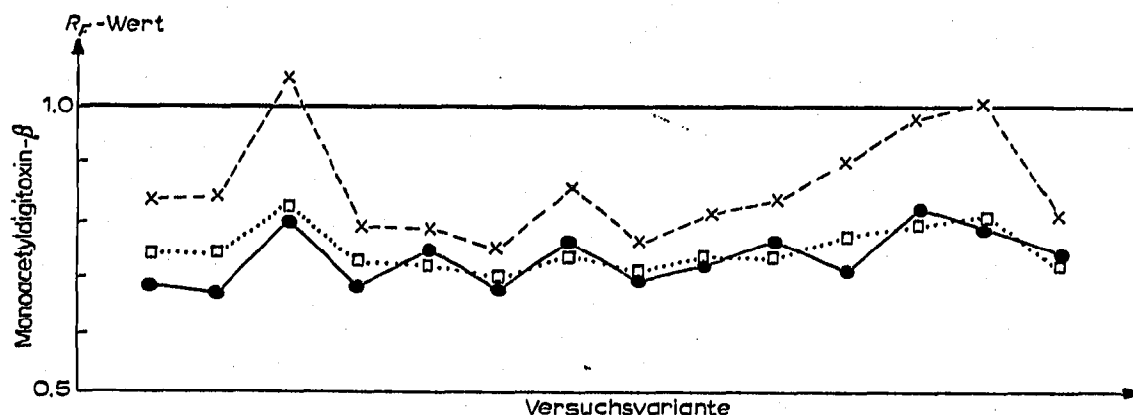


Fig. 1. Berechnung des  $R_F$ -Wertes für Monoacetyl-digitoxin- $\beta$  aus dem  $R_F$ -bzw.  $R_M$ -Wert des Gitoxins auf Grund des  $R_x$ -Wertes (---) bzw.  $\Delta R_M$ -Wertes (.....). Diese wurden aus einem unter Standardbedingungen ausgeführten Chromatogramm ermittelt und mit den experimentell gefundenen  $R_F$ -Werten (—) verglichen. System IV (vgl. experimenteller Teil); gefundene Daten der Standardserie:

	$R_F$	$R_x$	$R_M$	$\Delta R_M$
Gitoxin	0.34	1.91	+0.28	-0.53
Monoacetyl-digitoxin- $\beta$	0.64		-0.25	

von numerischer Auswertung von Chromatogrammen sind. Die Anwendung von  $R_x$ -Werten gestattet zwar eine weitgehende Eliminierung von Fehlern, die durch Schwankungen der experimentellen Bedingungen hervorgerufen werden, sie führt aber auch zugleich einen neuen, in einigen Fällen viel folgenschwereren Fehler wieder ein. Wir haben daher bei diesen Untersuchungen zur Verringerung des experimentellen Fehlers unserer  $R_M$ -Werte eine Umrechnung auf der Grundlage von  $\Delta R_M$ -Werten vorgenommen (vgl. hierzu Experimentelles, Auswertung der Chromatogramme).

## EXPERIMENTELLES

### Chemikalien

*Schichtmaterial.* Kieselgel G (Merck AG).

*Lösungsmittel.* *n*-Propanol p.a., Toluol DAB 7 (beide VEB Berlin-Chemie), Äthylacetat p.a. (Lachema, ČSSR), Methyläthylketon p.a. (Reanal, Ungarn), Pyridin p.a. (VEB Teerdestillation Erkner), *n*-Hexan f.d. Chromatographie (Merck, Darmstadt), Methanol p.a. (VEB Laborchemie Apolda), Äthanol DAB 7.

### Entwickeln der Chromatogramme

Vgl. hierzu die Ausführungen in Lit. 6. Abweichend von dieser für das DAB 8 ausgearbeiteten Vorschrift wurden hier Glasplatten mit den Abmessungen 200 × 200 mm verwendet. Als Kammer diente das von der Firma Hallesche Laboratoriumsgeräte vertriebene rechteckige Gefäß mit den inneren Abmessungen 125 × 210 × 220 mm, mit plangeschliffenem Rand und Deckel und sechs zueinander parallel verlaufenden Rippen. Zur Sättigung der Kammer und zur Anordnung der Platten vgl.

Lit. 6. Die Temperatur des Chromatographieraumes betrug  $22 \pm 2^\circ$ , die relative Luftfeuchtigkeit 30–50 %. Alle Platten wurden nach Auftragen der Untersuchungs-lösungen (0.005 ml pro Startfleck  $\cong ca.$  5–10  $\mu\text{g}$ ) 1 Std. an einem der Raumluft frei zugänglichen Ort in dem Chromatographieraum klimatisiert. Laufstrecke 15 cm.

Nachweisreagenzien, vgl. Lit. 1.

Saure Hydrolyse von Glykosiden, vgl. Lit. 1.

Verseifung von Acetylgruppen, vgl. Lit. 1.

Acetylierungen, vgl. Lit. 1.

### *Fliessmittelsysteme*

(I) *n*-Hexan-Äthylacetat-Äthanol (15:75:10)/2.2 % Wasser;

(II) Äthylacetat-Pyridin (90:10)/2.7 % Wasser;

(III) Methyläthylketon/5.4 % Wasser;

(IV) Toluol-Äthylacetat-*n*-Propanol (20:66:14)/2.2 % Wasser.

Die Fliessmittelsysteme sind der Literatur entlehnt (vgl. die Zusammenfassungen von HAZNAGY *et al.*<sup>15</sup> und NEHER<sup>10</sup>) und wurden entsprechend den Erfordernissen in ihrer Zusammensetzung variiert. Die zugesetzte Wassermenge entspricht 50 % der Sättigungskonzentration.

### *Auswertung der Chromatogramme*

Alle Substanzen wurden zusammen mit Digitoxigenin als Standard fünfmal chromatographiert. Die  $R_F$ -Werte der jeweiligen Substanzen (zehn pro Platte) und des Digitoxigenins wurden gemittelt und die entsprechenden  $R_M$ -Werte einer einschlägigen Tabelle entnommen. Aus allen im Verlauf der experimentellen Arbeiten erhaltenen  $R_F$ -Werten des Digitoxigenins ( $> 200$ ) wurde schliesslich der Mittelwert gebildet und daraus der in Tabelle I angegebene  $R_M$ -Wert des Digitoxigenins erhalten. Die  $R_M$ -Werte der anderen Substanzen wurden mit Hilfe der Differenz  $R_M$  (Dg, Mittelwert der Einzelserie)  $-R_M$  (Dg, Gesamtmittelwert) auf den Gesamtmittelwert des Digitoxigenins umgerechnet und in dieser Form zusammen mit dem dazugehörigen  $R_F$ -Wert in Tabelle 1 aufgeführt. Die Standardabweichungen der  $R_M$ -Werte verringern sich bei diesem Auswerteverfahren auf ungefähr die Hälfte der für die Einzelserien errechneten. Sie betragen im Durchschnitt  $\pm 0.029$  und maximal  $\pm 0.057$ .

### ERGEBNISSE

Die Resultate der chromatographischen Untersuchung von mehr als 160 Herzglykosiden und -geninen sowie deren peracetylierten Derivaten in vier Systemen mit Kieselgel G als Schichtmaterial sind in Tabelle I zusammengefasst. Die einzelnen Verbindungen sind unter ihrem Trivialnamen aufgeführt und mit einer laufenden Nummer versehen. Jeder Verbindung folgt ihr Peracetyl-Derivat, das durch den Zusatz "a" gekennzeichnet ist. In einem Anhang zu Tabelle I sind alle untersuchten Substanzen in alphabetischer Reihenfolge nochmals verzeichnet. Einige Geneine in Tabelle I haben keine laufende Nummer. Sie dienen nur als Strukturhinweis für die sich von ihnen ableitenden Glykoside. Bezüglich der rationellen Nomenklatur, der Chemie, dem Vorkommen und der Isolierung der geprüften Cardenolide und Bufadienolide sei auf die Monographie von BAUMGARTEN<sup>17</sup> bzw. auf die in der I. Mitt.<sup>1</sup> gemachten Angaben verwiesen. Nur für die dort nicht aufgeführten Verbindungen sind in Tabelle

TABELLE I

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
1	<i>Digitoxigenin (Dg)</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid)	—
1a	-peracetat	
2	Dg- $\beta$ ,D-glucosid	$-\beta$ ,D-Gls
2a	-peracetat	
3	Dg- $\beta$ ,D-allomethylosid	$-\beta$ ,D-Alms
3a	-peracetat	
4	Dg-2-desoxy- $\beta$ ,D-allosid	-2-Des- $\beta$ ,D-Als
4a	-peracetat	
5	Dg- $\beta$ ,D-glucomethylosid	$-\beta$ ,D-Glms
5a	-peracetat	
6	Dg-2-desoxy- $\beta$ ,D-glucosid	-2-Des- $\beta$ ,D-Gls
6a	-peracetat	
7	Dg- $\beta$ ,D-rhamnosid	$-\beta$ ,D-Rhs
7a	-peracetat	
8	Dg- $\alpha$ ,D-rhamnosid	$-\alpha$ ,D-Rhs
8a	-peracetat	
9	Digiprosid	$-\beta$ ,D-Fcs
9a	-peracetat	
10	Glucodigifucosid	$-\beta$ ,D-Fcs- $\beta$ ,D-Gls
10a	-peracetat	
11	Neo-gluco-digifucosid	$-\beta$ ,D-Fcs- $\beta$ ,D-Gls(1,2)
11a	-peracetat	
12	Vallarosid	$-\alpha$ ,L-Vls
12a	-peracetat	
13	Honghelin	$-\beta$ ,D-Ths
13a	-peracetat	
14	Neriifolin	$-\alpha$ ,L-Ths
14a	-peracetat	
15	Veneniferin	-Ac- $\alpha$ ,L-Ths
16	Thevebiosid	$\alpha$ ,L-Ths- $\beta$ ,D-Gls
16a	-peracetat	
17	Odosid H	$-\beta$ ,D-Dls
17a	-peracetat	
18	Odorobiosid G	$-\beta$ ,D-Dls- $\beta$ ,D-Gls
18a	-peracetat	
19	Neo-odorobiosid G	$-\beta$ ,D-Dls- $\beta$ ,D-Gls(1,2)
19a	-peracetat	

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Y	0.62 0.76	-0.20 -0.50	0.68 0.84	-0.34 -0.71	0.74 0.82	-0.46 -0.67	0.68 0.80	-0.33 -0.60
K	0.18 0.73	+0.67 -0.43	0.23 0.86	+0.52 -0.77	0.28 0.83	+0.40 -0.70	0.18 0.80	+0.66 -0.60
K	0.35 0.73	+0.27 -0.43	0.47 0.79	+0.05 -0.58	0.49 0.83	+0.01 -0.68	0.39 0.78	+0.19 -0.56
Z	0.32 0.73	+0.33 -0.44	0.44 0.81	+0.10 -0.64	0.48 0.81	+0.04 -0.64	0.41 0.78	+0.16 -0.56
K	0.31 0.8	+0.34 -0.55	0.43 0.84	+0.12 -0.72	0.45 0.84	+0.08 -0.71	0.35 0.81	+0.27 -0.62
Z	0.3 0.76	+0.40 -0.50	0.35 0.82	+0.27 -0.67	0.43 0.85	+0.12 -0.75	0.31 0.80	+0.34 -0.61
Z	0.25 0.78	+0.48 -0.56	0.34 0.84	+0.28 -0.73	0.35 0.85	+0.26 -0.75	0.28 0.80	+0.40 -0.60
Z	0.39 0.78	+0.20 -0.55	0.47 0.84	+0.06 -0.72	0.49 0.83	+0.01 -0.70	0.41 0.81	+0.15 -0.64
Sa	0.24 0.78	+0.49 -0.55	0.37 0.85	+0.23 -0.76	0.40 0.85	+0.18 -0.76	0.27 0.83	+0.44 -0.70
K,Ok	— 0.70	— -0.37	— 0.79	— -0.57	— 0.83	— -0.69	— 0.78	— -0.55
K	— 0.75	— -0.48	— 0.83	— -0.69	— 0.86	— -0.77	— 0.79	— -0.58
Re	0.51 0.76	-0.02 -0.51	0.62 0.85	-0.22 -0.75	0.68 0.81	-0.33 -0.63	0.56 0.80	-0.11 -0.59
Fr	0.51 0.70	-0.01 -0.37	0.67 0.79	-0.30 -0.58	0.69 0.84	-0.35 -0.72	0.57 0.77	-0.12 -0.52
Fr	0.51 0.75	-0.01 -0.47	0.59 0.82	-0.15 -0.66	0.66 0.81	-0.28 -0.64	0.54 0.78	-0.06 -0.55
Fr	0.70	-0.37	0.78	-0.54	0.78	-0.54	0.75	-0.48
Fr	0.11 0.73	+0.92 -0.44	0.19 0.82	+0.64 -0.65	0.20 0.83	+0.59 -0.70	0.11 0.80	+0.91 -0.61
K	0.31 0.72	+0.35 -0.41	0.45 0.78	+0.09 -0.54	0.55 0.83	-0.09 -0.70	0.35 0.76	+0.27 -0.50
K	0.046 0.67	+1.32 -0.31	0.083 0.74	+1.04 -0.44	0.11 0.83	+0.92 -0.68	0.046 0.74	+1.32 -0.45
K	0.032 0.74	+1.48 -0.46	0.060 0.83	+1.20 -0.70	0.082 0.83	+1.05 -0.69	0.029 0.78	+1.52 -0.56

(Fortsetzung auf p. 426)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
20 20a	Evatromonosid -peracetat	$-\beta, D\text{-Dxs}$
21 21a	Dg- $\alpha, D$ -digitoxosid -peracetat	$-\alpha, D\text{-Dxs}$
22 22a	Gluco-evatromonosid -peracetat	$-\beta, D\text{-Dxs}-\beta, D\text{-Gls}$
23 23a	Dg-bisdigitoxosid -peracetat	$-(\beta, D\text{-Dxs})_2$
24 24a	Gluco-Dg-bisdigitoxosid -peracetat	$-(\beta, D\text{-Dxs})_2-\beta, D\text{-Gls}$
25 25a	Digitoxin -peracetat	$-(\beta, D\text{-Dxs})_3$
26	Purpureaglykosid A	$-(\beta, D\text{-Dxs})_3-\beta, D\text{-Gls}$
27 27a	Lanatosid A -peracetat	$-(\beta, D\text{-Dxs})_2\text{-Ac-}\beta, D\text{-Dxs-}\beta, D\text{-Gls}$
28 28a	Somalin -peracetat	$-\beta, D\text{-Cys}$
29 29a	Wallichosid <sup>19</sup> -peracetat	$-\alpha, L\text{-Cys}$
30 30a	Oodorosid A -peracetat	$-\beta, D\text{-Dns}$
31	Dg-3-tetrahydropyranyläther	2-Hydroxy-tetrahydropyran
32	<i>Digitoxigenon</i> <sup>20</sup> (14 $\beta$ -Hydroxy-3-oxo-5 $\beta$ -cardenolid)	—
33 33a	<i>Menabegenin</i> (3 $\beta, 14\beta$ -Dihydroxy-5 $\beta, 17\beta$ H-cardenolid) -peracetat	—
34 34a	<i>Bufalin</i> (3 $\beta, 14\beta$ -Dihydroxy-5 $\beta$ -bufadienolid) -peracetat	—
35 35a	<i>Uzariogenin (Uzg)</i> (3 $\beta, 14\beta$ -Dihydroxy-5 $\alpha$ -cardenolid) -peracetat	—
36 36a	Desgluco-uzarin -peracetat	$-\beta, D\text{-Gls}$



Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>		<i>IV</i>	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
K	0.53	-0.05	0.64	-0.25	0.67	-0.31	0.61	-0.20
	0.74	-0.45	0.84	-0.72	0.81	-0.62	0.81	-0.64
Z	0.56	-0.10	0.70	-0.37	0.70	-0.37	0.64	-0.24
	0.79	-0.57	0.82	-0.68	0.82	-0.66	0.80	-0.59
K	0.10	+0.94	0.18	+0.65	0.13	+0.84	0.13	+0.82
	0.76	-0.51	0.87	-0.82	0.83	-0.70	0.82	-0.66
K	0.47	+0.06	0.59	-0.15	0.60	-0.18	0.51	-0.02
	0.78	-0.54	0.83	-0.68	0.82	-0.67	0.81	-0.63
K	0.081	+1.05	0.14	+0.79	0.14	+0.78	0.055	+1.24
	0.75	-0.48	0.86	-0.77	0.85	-0.75	0.82	-0.67
Y	0.39	+0.20	0.53	-0.06	0.57	-0.12	0.47	+0.05
	0.79	-0.57	—	—	—	—	0.83	-0.68
W	0.047	+1.30	0.11	+0.92	0.10	+0.97	0.067	+1.15
K,W	0.10	+0.95	0.22	+0.56	0.20	+0.60	0.13	+0.82
	0.80	-0.59	0.87	-0.84	0.87	-0.84	0.82	-0.65
Re	0.66	-0.29	0.72	-0.41	0.76	-0.51	0.71	-0.39
	0.77	-0.52	0.85	-0.74	0.82	-0.65	0.79	-0.57
Re	0.66	-0.29	0.76	-0.51	0.75	-0.47	0.70	-0.37
	0.76	-0.50	0.82	-0.67	0.84	-0.71	0.78	-0.55
Re	0.54	-0.07	0.67	-0.31	0.72	-0.40	0.60	-0.18
	0.72	-0.42	0.78	-0.55	0.83	-0.70	0.78	-0.54
Z	0.78	-0.55	0.86	-0.79	0.85	-0.76	0.82	-0.66
Re,Sa	0.67	-0.30	0.77	-0.52	0.80	-0.59	0.70	-0.37
Fr	0.56	-0.10	0.67	-0.30	0.73	-0.44	0.64	-0.25
	0.69	-0.35	0.78	-0.55	0.79	-0.58	0.76	-0.49
T	0.68	-0.33	0.75	-0.48	0.76	-0.50	0.72	-0.41
	0.75	-0.48	0.85	-0.74	0.81	-0.62	0.79	-0.58
Ts	0.57	-0.12	0.70	-0.36	0.71	-0.38	0.66	-0.28
	0.78	-0.56	0.83	-0.68	0.84	-0.71	0.82	-0.66
Ma	0.18	+0.67	0.21	+0.57	0.24	+0.51	0.16	+0.72
	0.75	-0.48	0.83	-0.70	0.84	-0.72	0.80	-0.59

(Fortsetzung auf p. 428)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
37 37a	Uzg- $\beta$ ,D-digitoxosid -peracetat	$-\beta$ ,D-Dxs
38 38a	Uzg-canarosid <sup>21</sup> -peracetat	$-\beta$ ,D-Cns
39 39a	Odorosid B -peracetat	$-\beta$ ,D-Dns
	<i>Acovenosigenin</i> (1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid)	
40	Acovenosid A	$-\alpha$ ,L-Acvs
41 41a	<i>Periplogenin</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-cardenolid) -peracetat	—
42 42a	Periplorhamnosid <sup>22</sup> -peracetat	$-\alpha$ ,L-Rhs
43 43a	<i>Telocinobufagin</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-bufadienolid) -peracetat	—
44	<i>Periplogenon</i> (5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-3-oxo-cardenolid)	—
45 45a	7 $\beta$ -Hydroxy-digitoxigenin (3 $\beta$ ,7 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
46 46a	7 $\beta$ -Hydroxy-digitoxin -peracetat	$-(\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub>
47	7-Oxo-digitoxigenon <sup>23</sup> (14 $\beta$ -Hydroxy-3,7-dioxo-5 $\beta$ -cardenolid)	—
48 48a	<i>Sarmentogenin</i> (3 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
49 49a	Rhodexin A -peracetat	$-\alpha$ ,L-Rhs
50 50a	Sarnovid -peracetat	$-\beta$ ,D-Dls

Her kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>		<i>IV</i>	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Me	0.47	+0.06	0.62	-0.22	0.62	-0.21	0.57	-0.13
	0.76	-0.50	0.84	-0.71	0.85	-0.76	0.81	-0.62
Me	0.49	+0.01	0.52	-0.04	0.56	-0.10	0.50	±0.00
	0.77	-0.53	0.84	-0.72	0.80	-0.60	0.81	-0.63
Re	0.50	±0.00	0.62	-0.22	0.66	-0.28	0.55	-0.08
	0.69	-0.35	0.78	-0.54	0.82	-0.66	0.78	-0.54
K, Re	0.25	+0.47	0.39	+0.20	0.43	+0.12	0.27	+0.43
T	0.41	+0.15	0.55	-0.09	0.62	-0.21	0.48	+0.03
	0.54	-0.07	0.67	-0.30	0.72	-0.42	0.60	-0.18
Wi	0.14	+0.79	0.21	+0.58	0.22	+0.54	0.13	+0.82
	0.64	-0.25	0.75	-0.47	0.77	-0.53	0.72	-0.40
T	0.49	+0.01	0.59	-0.16	0.64	-0.24	0.51	-0.01
	0.57	-0.12	0.70	-0.36	0.74	-0.45	0.63	-0.23
—	0.49	+0.02	0.60	-0.17	0.68	-0.32	0.51	-0.02
Ti	0.52	-0.03	0.56	-0.11	0.73	-0.43	0.61	-0.20
	0.78	-0.54	0.85	-0.75	0.83	-0.70	0.78	-0.56
Be	0.38	+0.22	0.52	-0.04	0.53	-0.05	0.45	+0.09
	0.80	-0.59	0.87	-0.82	0.87	-0.84	0.80	-0.61
Od	0.63	-0.23	0.73	-0.44	0.78	-0.55	0.71	-0.39
T	0.38	+0.22	0.53	-0.05	0.62	-0.21	0.46	+0.07
	0.71	-0.38	0.78	-0.55	0.80	-0.61	0.77	-0.53
Na	0.22	+0.55	0.34	+0.28	0.39	+0.19	0.24	+0.51
	0.72	-0.41	0.80	-0.59	0.82	-0.66	0.77	-0.53
Re	0.18	+0.66	0.32	+0.32	0.42	+0.14	0.20	+0.60
	0.68	-0.32	0.75	-0.48	0.83	-0.68	0.76	-0.49

(Fortsetzung auf p. 430)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
51	<i>Gamabufotalin</i> (3 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -bufadienolid) -peracetat	—
51a		
52	<i>Mallogenin</i> (3 $\beta$ ,11 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\alpha$ -cardenolid) Mallosid <sup>24</sup> -peracetat	- $\alpha$ ,L-Rhs
52a		
53	<i>Digoxigenin (Dxg)</i> (3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
53a		
54	Dxg-monodigitoxosid	- $\beta$ ,D-Dxs
54a	-peracetat	
55	Dxg-bisdigitoxosid	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>2</sub>
55a	-peracetat	
56	Digoxin	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub>
56a	-peracetat	
57	Lanatosid C	-( $\beta$ ,D,Dxs) <sub>2</sub> -3Ac- $\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
57a	-peracetat	
58	Neo-digoxin	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>2</sub> - $\beta$ ,D-Dxs(1,3)
58a	-peracetat	
59	Digoxosid	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>4</sub>
59a	-peracetat	
60	<i>12<math>\beta</math>-Hydroxy-bufalin</i> <sup>25</sup> (3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -bufadienolid) -peracetat	—
60a		
61	<i>15<math>\alpha</math>-Hydroxy-digitoxigenin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,15 $\alpha$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
61a		
62	<i>15<math>\beta</math>-Hydroxy-digitoxigenin</i> <sup>26</sup> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,15 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
62a		
63	<i>15-Oxo-digitoxigenon</i> <sup>27</sup> (14 $\beta$ -Hydroxy-3,15-dioxo-5 $\beta$ -cardenolid)	—
64	<i>Gitoxigenin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,16 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
64a		

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub> und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Me	0.47	+0.05	0.60	-0.18	0.65	-0.26	0.51	-0.02
	0.72	-0.42	0.80	-0.60	0.81	-0.63	0.78	-0.56
Re	0.25	+0.47	0.36	+0.25	0.38	+0.21	0.30	+0.36
	0.71	-0.38	0.79	-0.58	0.84	-0.73	0.76	-0.49
Y	0.42	+0.14	0.55	-0.09	0.68	-0.32	0.50	+0.01
	0.72	-0.42	0.83	-0.69	0.82	-0.65	0.78	-0.56
K	0.41	+0.16	0.55	-0.08	0.59	-0.16	0.47	+0.05
	0.78	-0.56	0.82	-0.66	0.83	-0.68	0.80	-0.59
K	0.32	+0.32	0.44	+0.10	0.51	-0.01	0.38	+0.22
	0.76	-0.51	0.83	-0.70	0.82	-0.67	0.78	-0.54
Y	0.26	+0.45	0.42	+0.14	0.51	-0.01	0.36	+0.24
	0.76	-0.51	0.83	-0.70	0.85	-0.74	0.80	-0.60
K,W	0.074	+1.10	0.15	+0.77	0.17	+0.68	0.085	+1.03
	0.79	-0.59	0.88	-0.87	0.88	-0.85	0.80	-0.61
K	0.23	+0.54	0.37	+0.23	0.37	+0.23	0.28	+0.40
	0.76	-0.49	0.83	-0.70	0.85	-0.74	0.82	-0.65
K	0.26	+0.46	0.41	+0.15	0.49	+0.01	0.26	+0.46
	0.76	-0.51	0.83	-0.69	0.87	-0.82	0.80	-0.60
Od	0.45	+0.08	0.58	-0.14	0.66	-0.29	0.57	-0.12
	0.75	-0.48	0.86	-0.78	0.81	-0.63	0.81	-0.62
Sa	0.50	±0.00	0.62	-0.21	0.73	-0.43	0.59	-0.16
	0.79	-0.57	0.84	-0.71	0.83	-0.69	0.82	-0.65
Od	0.53	-0.05	0.57	-0.12	0.70	-0.36	0.56	-0.10
	0.76	-0.49	0.86	-0.77	0.80	-0.59	0.81	-0.62
Od	0.68	-0.32	0.78	-0.55	0.80	-0.60	0.71	-0.40
Y	0.45	+0.09	0.55	-0.08	0.66	-0.29	0.55	-0.09
	0.75	-0.48	—	—	—	—	0.80	-0.61

(Fortsetzung auf p. 432)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
65	Desacetyl-rhodexin B	- $\alpha$ ,L-Rhs
66 66a	Rhodexin C -peracetat	- $\alpha$ ,L-Rhs- $\beta$ ,D-Gls
67 67a	Strospesid -peracetat	- $\beta$ ,D-Dls
68 68a	Gitosid -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs
69 69a	Glucogitorosid -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
70 70a	Gitoxin -peracetat	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub>
71	Purpureaglykosid B	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub> - $\beta$ ,D-Gls
72 72a	Lanatosid B -peracetat	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>2</sub> -3Ac- $\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
73	<i>Desacetyl-bufotalin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,16 $\beta$ -Trihydroxy-5 $\beta$ -bufadienolid)	—
74 74a	<i>Gitaloxigenin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-16 $\beta$ -formyloxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
75 75a	Verodoxin -peracetat	- $\beta$ ,D-Dls
76 76a	Glucoverodoxin -peracetat	- $\beta$ ,D-Dls- $\beta$ ,D-Gls
77 77a	Lanadoxin -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs
78 78a	Glucolanadoxin -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
79 79a	Gitaloxin -peracetat	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub>
80	Acetyl-gitaloxin	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>2</sub> -3Ac- $\beta$ ,D-Dxs
81 81a	Glucogitaloxin -peracetat	-( $\beta$ ,D-Dxs) <sub>3</sub> - $\beta$ ,D-Gls
82	<i>Oleandrigenin (Og)</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-16 $\beta$ -acetoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	—

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
—	0.27	+0.43	0.35	+0.27	0.38	+0.21	0.27	+0.42
Na	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.75	-0.48	0.84	-0.71	0.85	-0.77	0.78	-0.55
K	0.22	+0.56	0.32	+0.32	0.49	+0.02	0.22	+0.54
	0.72	-0.41	0.81	-0.62	0.85	-0.74	0.78	-0.55
Mu	0.46	+0.07	0.57	-0.13	0.65	-0.26	0.50	±0.00
	0.77	-0.53	0.84	-0.73	0.84	-0.71	0.79	-0.57
K	0.05	+1.27	0.11	+0.93	0.089	+1.01	0.071	+1.12
	0.77	-0.52	0.84	-0.73	0.83	-0.70	0.81	-0.62
Y	0.29	+0.39	0.44	+0.11	0.49	+0.01	0.38	+0.21
	0.82	-0.66	0.90	-0.94	0.88	-0.88	0.84	-0.71
W	0.029	+1.52	0.075	+1.09	0.075	+1.09	0.042	+1.36
K,W	0.062	+1.18	0.15	+0.77	0.15	+0.74	0.085	+1.03
	0.78	-0.55	0.86	-0.80	0.86	-0.78	0.81	-0.64
Me	0.48	+0.04	0.60	-0.18	0.65	-0.26	0.51	-0.02
K	0.62	-0.21	0.72	-0.40	0.76	-0.51	0.66	-0.28
	0.66	-0.28	0.75	-0.48	0.78	-0.55	0.72	-0.42
K	0.34	+0.28	0.44	+0.10	0.56	-0.10	0.38	+0.22
	0.72	-0.42	0.81	-0.64	0.85	-0.76	0.77	-0.52
K	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.70	-0.36	0.79	-0.59	0.86	-0.79	0.74	-0.45
K	0.59	-0.15	0.68	-0.33	0.72	-0.40	0.62	-0.21
	0.78	-0.55	0.85	-0.74	0.81	-0.63	0.82	-0.66
K	0.12	+0.86	0.17	+0.70	0.19	+0.62	0.13	+0.84
	0.77	-0.52	0.84	-0.72	0.84	-0.71	0.80	-0.60
Y	0.45	+0.08	0.56	-0.11	0.66	-0.29	0.50	±0.00
	0.78	-0.55	0.87	-0.82	0.82	-0.67	0.82	-0.66
K	0.55	-0.08	0.66	-0.28	0.75	-0.48	0.60	-0.18
K	0.067	+1.14	0.13	+0.84	0.11	+0.90	0.071	+1.12
	0.78	-0.54	0.87	-0.82	0.84	-0.73	0.81	-0.64
Y	0.64	-0.25	—	-0.31	—	-0.50	0.68	-0.32

(Fortsetzung auf p. 434)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
83	Rhodexin B	$-\alpha, L\text{-Rhs}$
83a	-peracetat	
84	Acoschimperosid P <sup>28</sup>	$-\alpha, L\text{-Afs}$
84a	-peracetat	
85	Og-tridigitoxosid	$-(\beta, D\text{-Dxs})_3$
86	Oleandrin	$-\alpha, L\text{-Ols}$
86a	-peracetat	
87	Cryptograndosid A	$-\beta, D\text{-Srs}$
87a	-peracetat	
88	<i>Bufotalin</i> ( $3\beta, 14\beta$ -Dihydroxy- $16\beta$ -acetoxy- $5\beta$ -bufadienolid)	—
88a	-peracetat	
89	<i>16-epi-Gitoxigenin</i> ( $3\beta, 14\beta, 16\alpha$ -Trihydroxy- $5\beta$ -cardenolid)	—
90	<i>16-epi-Gitoxin</i>	$-(\beta, D\text{-Dxs})_3$
91	<i>1\beta, 7\beta</i> -Dihydroxy-digitoxigenin ( $1\beta, 3\beta, 7\beta, 14\beta$ -Tetrahydroxy- $5\beta$ -cardenolid)	—
91a	-peracetat	
92	<i>1\beta, 7\beta</i> -Dihydroxy-digitoxigenon <sup>20</sup> ( $1\beta, 7\beta, 14\beta$ -Trihydroxy-3-oxo- $5\beta$ -cardenolid)	—
92a	-peracetat	
	<i>Bipindogenin</i> ( $3\beta, 5\beta, 11\alpha, 14\beta$ -Tetrahydroxy-cardenolid)	
93	Lokundjosid	$-\alpha, L\text{-Rhs}$
93a	-peracetat	
	<i>Panogenin</i> <sup>20</sup> ( $3\beta, 11\beta, 14\beta, 19$ -Tetrahydroxy- $5\alpha$ -cardenolid)	
94	Panosid <sup>24</sup>	$-\alpha, L\text{-Rhs}$
94a	-peracetat	
95	<i>Diginatigenin</i> ( $3\beta, 12\beta, 14\beta, 16\beta$ -Tetrahydroxy- $5\beta$ -cardenolid)	—
95a	-peracetat	



Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>		<i>IV</i>	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Na	0.37 0.78	+0.23 -0.54	0.48 0.86	+0.04 -0.78	0.50 0.83	±0.00 -0.68	0.42 0.81	+0.15 -0.64
Re	0.46 0.76	+0.06 -0.51	0.60 0.84	-0.18 -0.73	0.60 0.85	-0.18 -0.74	0.51 0.80	-0.01 -0.59
Y	0.43	+0.12	0.55	-0.09	0.64	-0.24	0.51	-0.02
T	0.68 0.77	-0.33 -0.52	0.77 0.83	-0.53 -0.70	0.80 0.82	-0.60 -0.67	0.74 0.80	-0.46 -0.60
Re	0.67 0.77	-0.31 -0.52	0.75 0.85	-0.49 -0.75	0.78 0.79	-0.54 -0.57	0.73 0.81	-0.44 -0.63
Me	0.56 0.74	-0.11 -0.45	0.70 0.80	-0.36 -0.59	0.73 0.80	-0.44 -0.60	0.65 0.78	-0.26 -0.54
Y	0.43	+0.12	0.49	+0.01	0.59	-0.15	0.43	+0.12
Y	0.29	+0.39	0.40	+0.18	0.50	±0.00	0.31	+0.34
Sa	0.42 0.69	+0.14 -0.35	0.50 0.78	±0.00 -0.56	0.68 0.78	-0.32 -0.56	0.49 0.75	+0.02 -0.48
Sa	0.48 0.65	+0.03 -0.27	0.59 0.75	-0.16 -0.47	0.68 0.77	-0.33 -0.53	0.55 0.72	-0.08 -0.41
Wi	— 0.59	— -0.15	— 0.72	— -0.41	— 0.78	— -0.56	— 0.66	— -0.28
Re	0.10 0.65	+0.95 -0.26	0.18 0.74	+0.65 -0.46	0.22 0.79	+0.55 -0.58	0.12 0.71	+0.86 -0.38
Mu,Od	0.27 0.78	+0.43 -0.56	0.36 0.81	+0.26 -0.63	0.55 0.84	-0.08 -0.71	0.33 0.76	+0.31 -0.50

(Fortsetzung auf p. 436)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
96 96a	Diginatin -peracetat	$-(\beta, D\text{-Dxs})_3$
97	16-Acetyl-diginatigenin (3 $\beta$ , 12 $\beta$ , 14 $\beta$ -Trihydroxy-16 $\beta$ -acetoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	—
98 98a	Cannogenin (3 $\beta$ , 14 $\beta$ -Dihydroxy-19-oxo-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
99 99a	Apocannosid -peracetat	$-\beta, D\text{-Cys}$
100 100a	Carpogenin (3 $\alpha$ , 14 $\beta$ -Dihydroxy-19-oxo-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
101 101a	Cannogenol (3 $\beta$ , 14 $\beta$ , 19-Trihydroxy-5 $\beta$ -cardenolid) -peracetat	—
102 102a	Desgluco-ericordin -peracetat	$-\beta, D\text{-Gums}$
103 103a	Corotoxigenin (3 $\beta$ , 14 $\beta$ -Dihydroxy-19-oxo-5 $\alpha$ -cardenolid) -peracetat	—
	Bovogenin A (3 $\beta$ , 14 $\beta$ -Dihydroxy-19-oxo-5 $\alpha$ -bufadienolid)	
104 104a	Bovosid A -peracetat	$-\alpha, L\text{-Ths}$
105 105a	Coroglaucigenin (3 $\beta$ , 14 $\beta$ , 19-Trihydroxy-5 $\alpha$ -cardenolid) -peracetat	—
106 106a	Frugosid -peracetat	$-\beta, D\text{-Alms}$
107 107a	Strophanthidin (Strdn) (3 $\beta$ , 5 $\beta$ , 14 $\beta$ -Trihydroxy-19-oxo-cardenolid) -peracetat	—
108 108a	Strdn- $\beta, D$ -glucosid -peracetat	$-\beta, D\text{-Gls}$

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Mu	0.17	+0.68	0.33	+0.31	0.41	+0.15	0.22	+0.56
	0.77	-0.53	0.87	-0.81	0.84	-0.73	0.82	-0.65
Od	0.46	+0.07	0.54	-0.07	0.65	-0.27	0.49	+0.01
Re	0.49	+0.02	0.57	-0.12	0.71	-0.38	0.56	-0.11
	0.70	-0.36	0.78	-0.54	0.80	-0.60	0.73	-0.44
Ge	0.59	-0.15	0.68	-0.33	0.72	-0.41	0.65	-0.26
	0.68	-0.33	0.78	-0.56	0.81	-0.62	0.74	-0.46
Re	0.57	-0.12	0.63	-0.23	0.74	-0.46	0.65	-0.27
	0.76	-0.51	0.83	-0.69	0.81	-0.63	0.80	-0.60
Ko	0.29	+0.40	0.41	+0.16	0.47	+0.05	0.34	+0.29
	0.72	-0.40	0.80	-0.59	0.81	-0.64	0.78	-0.55
Ko	0.15	+0.77	0.21	+0.58	0.24	+0.49	0.14	+0.80
	0.68	-0.33	0.77	-0.52	0.81	-0.63	0.76	-0.49
Re	0.45	+0.08	0.54	-0.08	0.65	-0.26	0.55	-0.08
	0.68	-0.33	0.77	-0.52	0.79	-0.57	0.75	-0.47
Ts	0.46	+0.06	—	—	0.60	-0.17	0.53	-0.05
	0.73	-0.43	0.79	-0.58	0.81	-0.63	0.78	-0.55
Re	0.32	+0.33	0.43	+0.13	0.49	+0.02	0.34	+0.28
	0.71	-0.39	0.78	-0.56	0.78	-0.55	0.78	-0.55
Re	0.13	+0.84	0.22	+0.54	0.19	+0.62	0.14	+0.78
	0.74	-0.46	0.81	-0.63	0.85	-0.76	0.80	-0.59
K,T	0.38	+0.21	0.51	-0.02	0.67	-0.31	0.41	+0.15
	0.54	-0.06	0.65	-0.27	0.73	-0.43	0.59	-0.15
Uh	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.50	±0.00	0.63	-0.23	0.76	-0.51	0.57	-0.12

(Fortsetzung auf p. 438)

TABELLE II ((Fortsetzung))

Nr.	Genin (nationaler Name) (Glykosid)	Zuckerkomponente des Glykosids
109 109a	Strodo- $\beta$ ,D-sylosid -peracetat	$\beta$ ,D-Xys
110 110a	Strodo- $\beta$ ,D-rihamnosid -peracetat	$\beta$ ,D-Rhs
111	Strodo- $\alpha$ ,D-rihamnosid	$\alpha$ ,D-Rhs
112 112a	Convallatoxin -peracetat	$\alpha$ ,L-Rhs
113 113a	Desgluco-chirotosin -peracetat	$\beta$ ,D-Gums
114 114a	Strophanthojavosid <sup>10</sup> -peracetat	$\beta$ ,D-Jvs
115 115a	Strophothevosid <sup>11</sup> -peracetat	$\beta$ ,D-Ths
116 116a	Mansomin <sup>12</sup> -peracetat	-2-O-Me- $\beta$ ,D-Ths
117 117a	Helveticosid -peracetat	$\beta$ ,D-Dxs
118 118a	Erysimosid -peracetat	$\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
119 119a	Erycanosid -peracetat	-3-Ac- $\beta$ ,D-Dxs- $\alpha$ ,D-Gls
120 120a	Corchorosid -peracetat	$\beta$ ,D-Bvs
121 121a	Cymarin -peracetat	$\beta$ ,D-Cys
122	Strodo-3-tetrahydropyranyläther	2-Hydroxy-tetrahydropyran
123 123a	<i>Hellebrigenin</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-19-oxo-bufadienolid) -peracetat	—
124 124a	Desglucohellebrin -peracetat	$\alpha$ ,L-Rhs
125 125a	<i>Strophanthidol</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,19-Tetrahydroxy-cardenolid) -peracetat	—
126 126a	Convallatoxol -peracetat	$\alpha$ ,L-Rhs

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Uh	0.065	+1.16	0.14	+0.79	0.18	+0.65	0.081	+1.06
	0.55	-0.08	0.67	-0.31	0.78	-0.55	0.60	-0.17
Z	0.041	+1.38	0.095	+0.98	0.13	+0.83	0.036	+1.43
	0.54	-0.06	0.66	-0.29	0.76	-0.51	0.60	-0.17
Z	0.14	+0.80	0.26	+0.46	0.32	+0.32	0.15	+0.76
Y	0.12	+0.86	0.20	+0.59	0.25	+0.47	0.12	+0.88
	0.59	-0.15	0.69	-0.35	0.79	-0.58	0.64	-0.25
Wi	0.12	+0.85	0.21	+0.57	0.47	+0.05	0.13	+0.81
	0.51	-0.01	0.61	-0.20	0.78	-0.56	0.54	-0.07
Re	0.14	+0.78	0.23	+0.53	0.28	+0.40	0.13	+0.81
	0.54	-0.07	0.65	-0.26	0.76	-0.51	0.57	-0.12
Re	0.18	+0.67	0.31	+0.35	0.39	+0.20	0.18	+0.67
	0.51	-0.02	0.62	-0.21	0.75	-0.48	0.53	-0.05
Re	0.33	+0.30	0.51	-0.01	0.60	-0.18	0.36	+0.25
	0.52	-0.04	0.65	-0.26	0.73	-0.43	0.56	-0.10
A,K	0.22	+0.55	0.31	+0.34	0.47	+0.05	0.25	+0.47
	0.56	-0.10	0.68	-0.32	0.78	-0.54	0.60	-0.18
A,K	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.58	-0.14	0.70	-0.37	0.76	-0.50	0.71	-0.38
Ma	0.086	+1.03	0.14	+0.78	0.20	+0.59	0.078	+1.07
	0.54	-0.07	0.73	-0.42	0.78	-0.54	0.66	-0.29
Fr	0.26	+0.46	0.33	+0.30	0.48	+0.03	0.26	+0.46
	0.52	-0.04	0.66	-0.28	0.78	-0.55	0.57	-0.12
K,Ge	0.32	+0.32	0.49	+0.02	0.61	-0.19	0.36	+0.25
	0.51	-0.02	0.65	-0.27	0.74	-0.46	0.57	-0.13
Z	0.57	-0.12	0.67	-0.30	0.78	-0.54	0.62	-0.22
Me	0.41	+0.16	0.53	-0.06	0.67	-0.30	0.47	+0.05
	0.54	-0.07	0.67	-0.30	0.75	-0.47	0.61	-0.19
Ma	0.12	+0.87	—	—	0.29	+0.39	0.17	+0.70
	0.60	-0.18	0.72	-0.42	0.78	-0.54	0.66	-0.28
K,Ge	0.27	+0.43	0.43	+0.12	0.48	+0.04	0.32	+0.33
	0.57	-0.12	0.67	-0.30	0.74	-0.45	0.58	-0.14
Y	0.075	+1.09	0.13	+0.82	0.11	+0.89	0.057	+1.22
	0.59	-0.16	0.71	-0.38	0.77	-0.53	0.65	-0.26

(Fortsetzung auf p. 440)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
127 127a	Helveticosol <sup>32,33</sup> -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs
128 128a	Cymarol -peracetat	- $\beta$ ,D-Cys
129 129a	Hellebrigenol (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,19-Tetrahydroxy-bufadienolid) -peracetat	—
130	<i>Strophanthidinsäure</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-cardenolid-19-säure)	—
131 131a	Cymarinsäure -peracetat	- $\beta$ ,D-Cys
	<i>Strophanthidinsäuremethylester</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxycardenolid-19-säuremethylester)	
132 132a	Cymarinsäuremethylester -peracetat	- $\beta$ ,D-Cys
133 133a	<i>Nigrescigenin</i> (= Sarmentosigenin A) (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\beta$ -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid) <sup>a</sup> -peracetat	—
134 134a	Sarmentosid A -peracetat	- $\alpha$ ,L-Tlms
	<i>Adonitoxigenin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,16 $\beta$ -Trihydroxy-19-oxo-5 $\beta$ -cardenolid)	
135	Adonitoxin	- $\alpha$ ,L-Rhs
136 136a	<i>Alloglaucotoxigenin</i> <sup>34</sup> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ ,15 $\beta$ -Trihydroxy-19-oxo-5 $\alpha$ -cardenolid) -peracetat	—
137	<i>Antiarigenin</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,12 $\beta$ ,14 $\beta$ -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid)	—
138 138a	$\beta$ -Antiarin -peracetat	- $\alpha$ ,L-Rhs
139 139a	<i>Strophadogenin</i> (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,16 $\beta$ -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid) -peracetat	—

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
K	0.18	+0.67	0.27	+0.44	0.28	+0.41	0.16	+0.71
	0.55	-0.09	0.68	-0.33	0.76	-0.49	0.61	-0.20
K	0.21	+0.58	0.35	+0.27	0.41	+0.15	0.22	+0.56
	0.56	-0.11	0.69	-0.35	0.75	-0.48	0.58	-0.14
Me	0.33	+0.30	0.46	+0.07	0.51	-0.02	0.33	+0.30
	0.54	-0.07	0.69	-0.35	0.72	-0.40	0.60	-0.17
A	0.11	+0.91	0.13	+0.84	0.19	+0.64	0.10	+0.95
Re	0.12	+0.85	0.20	+0.61	0.23	+0.53	0.079	+1.07
	0.64	-0.24	0.45	+0.09	0.51	-0.02	0.72	-0.40
Re	0.35	+0.26	0.52	-0.03	0.62	-0.21	0.35	+0.26
	0.54	-0.07	0.70	-0.36	0.74	-0.45	0.60	-0.18
Re	0.27	+0.43	0.38	+0.22	0.54	-0.07	0.29	+0.38
	0.54	-0.06	0.66	-0.28	0.75	-0.48	0.57	-0.13
Re	0.060	+1.19	0.15	+0.77	0.20	+0.61	0.07	+1.12
	0.55	-0.09	0.68	-0.33	0.77	-0.52	0.59	-0.16
K	0.17	+0.68	0.24	+0.49	0.32	+0.32	0.16	+0.73
Re	0.31	+0.35	0.41	+0.16	0.56	-0.11	0.38	+0.21
	0.67	-0.31	0.76	-0.50	0.81	-0.62	0.75	-0.47
Re	0.20	+0.60	0.31	+0.35	0.53	-0.05	0.26	+0.46
	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.62	-0.22	0.71	-0.39	0.80	-0.59	0.67	-0.30
K	0.23	+0.53	0.30	+0.37	0.53	-0.05	0.25	+0.48
	0.57	-0.12	0.67	-0.30	0.74	-0.46	0.61	-0.19

(Fortsetzung auf p. 442)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
140	16-Formyl-strophadogenin (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-16 $\beta$ -formyloxy-19-oxo- cardenolid)	—
140a	-peracetat	
141	Canarigenin (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-cardadien-4,20(22)-olid)	—
141a	-peracetat	
142	Canaridigitoxosid	- $\beta$ ,D-Dxs
142a	-peracetat	
143	Gluco-canaridigitoxosid -peracetat	- $\beta$ ,D-Dxs- $\beta$ ,D-Gls
144	Scillarenin A (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-bufatrien-4,20,22-olid)	—
144a	-peracetat	
145	Scillarenin- $\beta$ ,D-glucosid	- $\beta$ ,D-Gls
145a	-peracetat	
146	Scillaren A	- $\alpha$ ,L-Rhs- $\beta$ ,D-Gls
146a	-peracetat	
147	Scilliglaucosidin (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-19-oxo-bufatrien-4,20,22-olid)	—
	Scillivosidin (3 $\beta$ ,8 $\beta$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-6 $\beta$ -acetoxy-bufatrien-4,20,22- olid)	
148	Scillirosid	- $\beta$ ,D-Gls
148a	-peracetat	
149	Xysmalogenin (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-cardadien-5,20(22)-olid)	—
149a	-peracetat	
	Tanghinigenin (3 $\beta$ ,19 $\beta$ -Dihydroxy-7 $\beta$ ,8 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	
150	Desacetyl-tanghinin	- $\alpha$ ,L-Ths
150a	-peracetat	
151	Desacetyl-protanghinin	- $\alpha$ ,L-Ths- $\beta$ ,D-Gls
152	Protanghinin	-2Ac- $\alpha$ ,L-Ths- $\beta$ ,D-Gls
152a	-peracetat	



Iev- unft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
K	0.24	+0.49	0.40	+0.17	0.57	-0.12	0.26	+0.46
	0.46	+0.07	0.56	-0.11	0.72	-0.41	0.45	+0.09
Me	0.63	-0.23	0.71	-0.40	0.76	-0.51	0.71	-0.39
	0.75	-0.48	0.81	-0.64	0.82	-0.66	0.80	-0.59
De	0.51	-0.01	0.64	-0.25	0.68	-0.32	0.58	-0.14
	0.76	-0.50	0.84	-0.71	0.83	-0.72	0.80	-0.60
De	0.086	+1.03	0.13	+0.83	0.14	+0.78	0.091	+1.00
	0.76	-0.50	0.86	-0.80	0.83	-0.70	0.82	-0.66
W	0.63	-0.24	0.71	-0.38	0.73	-0.44	0.71	-0.39
	0.78	-0.54	0.84	-0.72	0.80	-0.61	0.81	-0.63
W	0.13	+0.82	0.22	+0.54	0.25	+0.48	0.17	+0.70
	0.76	-0.50	0.87	-0.81	0.83	-0.68	0.80	-0.61
W	0.063	+1.17	0.11	+0.91	0.084	+1.04	0.056	+1.23
	0.72	-0.41	0.83	-0.68	0.82	-0.65	0.75	-0.48
—								
W	0.54	-0.06	0.61	-0.20	0.76	-0.50	0.61	-0.19
—								
W	0.11	+0.90	0.19	+0.63	0.16	+0.72	0.11	+0.92
	0.71	-0.39	0.80	-0.60	0.80	-0.60	0.75	-0.48
Re	0.62	-0.22	0.70	-0.37	0.72	-0.40	0.68	-0.33
	0.77	-0.53	0.84	-0.71	0.83	-0.69	0.80	-0.60
—								
Fr	0.45	+0.09	0.59	-0.16	0.62	-0.21	0.47	+0.05
	0.76	-0.50	0.83	-0.69	0.85	-0.74	0.78	-0.56
—	0.10	+0.97	0.15	+0.74	0.14	+0.80	0.07	+1.11
Fr	0.23	+0.52	0.33	+0.30	0.33	+0.31	0.25	+0.47
	0.75	-0.48	0.82	-0.67	0.84	-0.71	0.80	-0.61

(Fortsetzung auf p. 444)

TABELLE I (Fortsetzung)

Nr.	Genin (rationeller Name) Glykosid	Zuckerkomponente des Glykosids
153	<i>Cerberigenin</i> (3 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-11 $\beta$ ,12 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	—
153a	-peracetat	
154	Desacetyl-cerbertin	- $\alpha$ ,L-Ths
154a	-peracetat	
155	Cerbertin	-2Ac- $\alpha$ ,L-Ths
	<i>Adynerigenin</i> (3 $\beta$ -Hydroxy-8 $\beta$ ,14 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	
156	Adynerin	- $\beta$ ,D-Dns
156a	-peracetat	
157	10 $\beta$ -Hydroxy-19-nor-periplogenin (3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,10 $\beta$ ,14 $\beta$ -Tetrahydroxy-19-nor-cardenolid)	—
157a	-peracetat	
158	<i>Resibufogenin</i> (3 $\beta$ -Hydroxy-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -bufadienolid)	—
158a	-peracetat	
159	3 $\beta$ -Acetoxo-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid	—
160	3 $\beta$ -Acetocy-14 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid)	—
161	3-Oxo-14 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid <sup>85</sup>	—
162	3 $\beta$ -Hydroxy-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ -cardenolid	—
162a	-peracetat	
163	3 $\beta$ -Acetoxo-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\beta$ -cardenolid	—
164	3 $\beta$ -Acetoxo-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ H-cardenolid	—
165	3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\beta$ H-cardenolid	—
165a	-peracetat	
166	<i>Monoanhydro-gitoxigenin</i> (3 $\beta$ ,16 $\beta$ -Dihydroxy-5 $\beta$ -cardadien-14,20(22)-olid)	—
167	<i>Dianhydro-gitoxigenin</i> (3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\beta$ -cardatrien-14,16,20(22)-olid)	—
168	14-Desoxy-14 $\alpha$ H-digitoxigenin (3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ -cardenolid)	—
169	14-Desoxy-17 $\beta$ H-digitoxigenin (3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ H-cardenolid)	—

<sup>85</sup> Korrektur: In Tabelle I der 1. Mitt.<sup>1</sup> ist Nigrescigenin (85) versehentlich als 3 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\beta$ -Trihydroxy-19-oxo-5 $\beta$ -cardenolid bezeichnet worden. Es muss dagegen richtig lauten: 3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,11 $\alpha$ ,14 $\beta$ -Tetrahydroxy-19-oxo-cardenolid.

Her- kunft	<i>R<sub>F</sub>- und R<sub>M</sub>-Werte in den Systemen</i>							
	I		II		III		IV	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>M</sub></i>
Wa	0.55	-0.08	0.65	-0.27	0.74	-0.46	0.64	-0.25
	0.74	-0.45	0.77	-0.52	0.85	-0.74	0.77	-0.53
Wa	0.43	+0.12	0.59	-0.15	0.62	-0.22	0.48	+0.03
	0.69	-0.35	0.80	-0.60	0.80	-0.59	0.77	-0.52
Wa	0.66	-0.29	0.74	-0.46	0.78	-0.56	0.72	-0.40
Ts	0.54	-0.06	0.64	-0.24	0.70	-0.37	0.57	-0.12
	0.71	-0.39	0.78	-0.56	0.82	-0.67	0.76	-0.51
W	0.29	+0.38	0.48	+0.04	0.51	-0.01	0.34	+0.29
	0.45	+0.09	0.60	-0.18	0.61	-0.20	0.46	+0.06
Me	0.67	-0.30	0.72	-0.42	0.76	-0.49	0.70	-0.37
	0.75	-0.48	0.84	-0.71	0.82	-0.66	0.80	-0.59
En,Sa	0.77	-0.53	0.84	-0.71	0.82	-0.66	0.78	-0.55
Sa	0.79	-0.57	0.86	-0.79	0.83	-0.69	0.83	-0.68
Od	0.72	-0.41	0.80	-0.61	0.79	-0.58	0.76	-0.50
En,Sa	0.61	-0.20	0.67	-0.30	0.78	-0.54	0.69	-0.35
	0.75	-0.48	0.82	-0.67	0.82	-0.65	0.79	-0.58
En	0.77	-0.52	0.86	-0.78	0.85	-0.74	0.80	-0.60
Sa	0.77	-0.52	0.84	-0.71	0.82	-0.66	0.80	-0.60
Od	0.73	-0.44	0.77	-0.52	0.78	-0.56	0.77	-0.53
	0.82	-0.65	0.88	-0.88	0.86	-0.77	0.86	-0.78
Y	0.64	-0.25	0.68	-0.32	0.75	-0.48	0.71	-0.39
Y	0.71	-0.39	0.77	-0.52	0.78	-0.54	0.77	-0.53
Sa	0.72	-0.42	0.78	-0.54	0.78	-0.56	0.78	-0.56
Sa	0.72	-0.42	0.78	-0.56	0.76	-0.51	-0.77	-0.52

## ANHANG ZU TABELLE I

## ALPHABETISCHES NAMENVERZEICHNIS DER UNTERSUCHTEN CARDENOLIDE UND BUFADIENOLIDE

	<i>Nr. aus Tabelle I</i>		<i>Nr. aus Tabelle I</i>
3 $\beta$ -Acetoxy-14 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid	160	Dianhydro-gitoxigenin	167
3 $\beta$ -Acetoxy-14 $\beta$ ,15 $\beta$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid	159	Diginatigenin	95
3 $\beta$ -Acetoxy-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\beta$ -cardenolid	163	Diginatigenin-16-monoacetat	97
3 $\beta$ -Acetoxy-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ H-cardenolid	164	Diginatin	96
16-Acetyl-diginatigenin	97	Digiprosid	9
Acetyl-gitaloxin	80	Digitoxigenin	1
16-Acetyl-gitoxigenin	82	Digitoxigenin- $\beta$ ,D-allomethylosid	3
16-Acetyl-gitoxin	85	Digitoxigenin-bisdigitoxosid	23
Acoschimperosid P	84	Digitoxigenin-2-desoxy- $\beta$ ,D-allosid	4
Acovenosid A	40	Digitoxigenin-2-desoxy- $\beta$ ,D-glucosid	6
Adonitoxin	135	Digitoxigenin- $\alpha$ ,D-digitoxosid	21
Adynerin	156	Digitoxigenin- $\beta$ ,D-digitoxosid	20
Alloglaucotoxigenin	136	Digitoxigenin- $\beta$ ,D-glucomethylosid	5
$\beta$ -Anhydro-gitoxigenin	166	Digitoxigenin- $\beta$ ,D-glucosid	2
Antiarigenin	137	Digitoxigenin- $\alpha$ ,D-rhamnosid	8
$\beta$ -Antiarin	138	Digitoxigenin- $\beta$ ,D-rhamnosid	7
Apocannosid	99	Digitoxigenin-3-tetrahydropyranyl-äther	31
Bovosid A	104	Digitoxigenon	32
Bufalin	34	Digitoxin	25
Bufotalin	88	Digoxigenin	53
Canaridigitoxosid	142	Digoxigenin-bisdigitoxosid	55
Canarigenin	141	Digoxigenin-monodigitoxosid	54
Canarigenin- $\beta$ ,D-digitoxosid	142	Digoxin	56
Cannogenin	98	Digoxosid	59
Cannogenol	101	1 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dihydroxy-digitoxigenin	91
Carpogenin	100	1 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dihydroxy-digitoxigenon	92
Cerberigenin	153	Erycanosid	119
Cerbertin	155	Erysimosid	118
Convallatoxin	112	Evatromonosid	20
Convallatoxol	126	Formyl-strophadogenin	140
Corchorosid	120	Frugosid	106
Coroglaucigenin	105	Gamabufotalin	51
Corotoxigenin	103	Gitaloxigenin	74
Cryptograndosid A	87	Gitaloxin	79
Cymarin	121	Gitorin	69
Cymarinsäure	131	Gitorosid	68
Cymarinsäuremethylester	132	Gitosid	68
Cymarol	128	Gitoxigenin	64
Desacetyl-bufotalin	73	16- <i>epi</i> -Gitoxigenin	89
Desacetyl-cerbertin	154	Gitoxigenin-16-monoacetat	82
Desacetyl-lanatosid A	26	Gitoxigenin-monodigitoxosid	68
Desacetyl-lanatosid B	71	Gitoxin	70
Desacetyl-protanghinin	151	16- <i>epi</i> -Gitoxin	90
Desacetyl-rhodexin B	65	Gitoxin-16-monoacetat	85
Desacetyl-tanghinin	150	Gluco-canaridigitoxosid	143
Desgluco-cheirotaxin	113	Gluco-digifucosid	10
Desgluco-ericordin	102	Gluco-digitoxigenin-bisdigitoxosid	24
Desgluco-hellebrin	124	Gluco-digitoxigenin-monodigitoxosid	22
Desgluco-uzarin	36	Gluco-evatromonosid	22
		Gluco-gitaloxin	81
		Gluco-gitorosid	69

TABELLE I (Fortsetzung)

	Nr. aus Tabelle I		Nr. aus Tabelle I
Gluco-lanadoxin	78	Periplogenon	44
Gluco-verodoxin	76	Periplorhamnosid	42
Hellebrigenin	123	Protanghinin	152
Hellebrigenol	129	Purpureaglykosid A	26
Helveticosid	117	Purpureaglykosid B	71
Helveticosol	127	Resibufogenin	158
Honghelin	13	Rhodexin A	49
12 $\beta$ -Hydroxy-bufalin	60	Rhodexin B	83
3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\beta$ H-cardenolid	165	Rhodexin C	66
3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ -cardenolid	168	Sarmentogenin	48
3 $\beta$ -Hydroxy-5 $\beta$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ H-cardenolid	169	Sarmentosid A	134
3 $\beta$ -Hydroxy-15-oxo-5 $\beta$ ,14 $\alpha$ -cardenolid	162	Sarmentosigenin A	133
7 $\beta$ -Hydroxy-digitoxigenin	45	Sarnovid	50
15 $\alpha$ -Hydroxy-digitoxigenin	61	Scillaren A	146
15 $\beta$ -Hydroxy-digitoxigenin	62	Scillarenin A	144
7 $\beta$ -Hydroxy-digitoxin	46	Scillarenin- $\beta$ ,D-glucosid	145
10 $\beta$ -Hydroxy-19-nor-periplogenin	157	Scilliglaucosidin	147
Lanadoxin	77	Scillirosid	148
Lanatosid A	27	Somalin	28
Lanatosid B	72	Strophadogenin	139
Lanatosid C	57	Strophadogenin-16-monoformiat	140
Lokundjosid	93	Strophanthidin	107
Mallosid	52	Strophanthidin- $\beta$ ,D-glucosid	108
Mansonin	116	Strophanthidin- $\alpha$ ,D-rhamnosid	111
Menabegenin	33	Strophanthidin- $\beta$ ,D-rhamnosid	110
Neo-digoxin	58	Strophanthidin-tetrahydropyranyläther	122
Neo-gluco-digifucosid	11	Strophanthidin- $\beta$ ,D-xylosid	109
Neo-odorobiosid G	19	Strophanthidinsäure	130
Neriifolin	14	Strophanthidol	125
Nigrescigenin	133	Strophanthojavosid	114
Odorobiosid G	18	Strophothevosid	115
Odorosid A	30	Strosposid	67
Odorosid B	39	Telocinobufagin	43
Odorosid H	17	Thevebiosid	16
Oleandrogenin	82	Uzariogenin	35
Oleandrogenin-tridigitoxosid	85	Uzariogenin- $\beta$ ,D-canarosid	38
Oleandrin	86	Uzariogenin- $\beta$ ,D-digitoxosid	37
3-Oxo-14 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -epoxy-5 $\beta$ -cardenolid	161	Vallarosid	12
3-Oxo-digitoxigenon	47	Veneniferin	15
5-Oxo-digitoxigenon	63	Verodoxin	75
Manosid	94	Wallichosid	29
Periplogenin	41	Xysmalogenin	149

I Literaturhinweise gegeben. Den überwiegenden Teil der Verbindungen erhielten wir, wie die Abkürzungen in der Rubrik "Herkunft" (Tabelle I) zeigen, von Kollegen, denen wir an dieser Stelle noch einmal herzlich danken. Ihre Namen und Anschriften können ebenfalls der I. Mitt.<sup>1</sup> entnommen werden.

Bei den Angaben über die Zuckerkomponente der Glykoside werden folgende Abkürzungen verwendet:

Ac	= Acetyl	Glms	= Glucomethylose
Acvs	= Acovenose	Gls	= Glucose
Afs	= Acofriose	Gums	= Gulomethylose
Alms	= Allomethylose	Jvs	= Javose
Bvs	= Boivinose	Me	= Methyl
Cys	= Cymarose	Ols	= Oleandrose
2-Des-Als	= 2-Desoxy-allose	Rhs	= Rhamnose
2-Des-Gls	= 2-Desoxy-glucose	Srs	= Sarmenose
Dls	= Digitalose	Tlms	= Talomethylose
Dns	= Diginose	Ths	= Thevetose
Dxs	= Digitoxose	Vls	= Vallarose
Fcs	= Fucose	Xys	= Xylose

Die Struktur der meisten dieser Zucker kann den Tabellen IV und V der VI. Mitt.<sup>9</sup> entnommen werden. Darüber hinaus wird auf die Literatur verwiesen<sup>17,18</sup>.

Die in Tabelle I zusammengefassten Ergebnisse dienen als Grundlage für die in der VI. Mitt.<sup>9</sup> folgende Diskussion über eine dc Strukturanalyse bei Herzglykosiden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mehr als 160 Herzglykoside und -genine sowie deren peracetylierte Derivate wurden in vier dünn-schichtchromatographischen Systemen mit Kieselgel G als Schichtmaterial chromatographiert. Die erhaltenen  $R_M$ -Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Einige spezielle Probleme der Methode im Hinblick auf eine dünn-schichtchromatographische Strukturanalyse (vgl. VI. Mitt.<sup>9</sup>) werden diskutiert und Möglichkeiten zu ihrer experimentellen Lösung angegeben. Anhand von chromatographischen Daten, die mit einem Herzglykosid-Testgemisch unter stark variierenden experimentellen Bedingungen erhalten wurden, wird gezeigt, dass  $\Delta R_M$ -Werte auch ausserhalb der chromatographischen Strukturanalyse die einzig verlässlichen Grössen für die Auswertung von Chromatogrammen sind.

#### LITERATUR

- 1 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 93.
- 2 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 123.
- 3 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 32 (1968) 141.
- 4 L. NOVER, *Arch. Pharm.*, im Druck.
- 5 M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, GY. PATAKI UND R. WEBER, in E. STAHL (Herausgeber) *Dünn-schichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962, S. 79.
- 6 L. NOVER UND M. LUCKNER, *Arzneimittelstandardisierung*, 15 (1968) 37.
- 7 M. BRENNER UND GY. PATAKI, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1420.
- 8 H. G. BUNGENBERG DE JONG UND J. T. HOOGEVEEN, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam, Ser. B*, 63 (1960) 228, 243, 383; 64 (1961) 1, 18, 167, 183.

- 9 L. NOVER, G. BAUMGARTEN UND M. LUCKNER, *J. Chromatog.*, 39 (1969) 450.
- 10 M. BRENNER UND A. NIEDERWIESER, *Experientia*, 16 (1960) 378.
- 11 E. STAHL (Herausgeber) *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- 12 M. BRENNER UND A. NIEDERWIESER, in S. P. COLOWICK UND N. O. KAPLAN (Herausgeber), *Methods in Enzymology*, Vol. XI, Academic Press, New York, 1967, S. 39-59.
- 13 M. LEDERER, K. MACEK UND I. M. HAIS (Herausgeber), *Reproducibility in Paper and Thin-layer Chromatography, III. International Symposium, Liblice, 1967*; *J. Chromatog.*, 33 Nos. 1 und 2 (1968).
- 14 M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 285.
- 15 A. HAZNAGY, K. SZENDREI UND L. TOTH, *Pharmazie*, 20 (1965) 541.
- 16 R. NEHER in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin, 1967, S. 302.
- 17 G. BAUMGARTEN, *Die Herzwirksamen Glykoside*, Thieme, Leipzig, 1963.
- 18 T. REICHSTEIN, *Naturwiss.*, 54 (1967) 53.
- 19 A. F. KRASSO, E. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 1691; *Pharm. Acta Helv.*, 39 (1964) 168.
- 20 H. P. SIGG, CH. TAMM UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 36 (1953) 985.
- 21 H. FREITAG, S. SPENGLER, H. H. A. LINDE UND K. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1336.
- 22 W. KUBELKA, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 1262.
- 23 M. OKADA UND M. HASUNUMA, *Yakugaku Zasshi*, 86 (1966) 67.
- 24 K. D. ROBERTS, E. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 316.
- 25 M. OKADA, M. HASUNUMA UND Y. SAITO, *Yakugaku Zasshi*, 85 (1965) 1092.
- 26 M. OKADA UND Y. SAITO, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 15 (1967) 352.
- 27 M. OKADA UND M. HASUNUMA, *Yakugaku Zasshi*, 85 (1965) 822.
- 28 H. KAUFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 48 (1965) 84.
- 29 H. ISHII, Y. NOZAKI, T. OKUMURA UND D. SATOH, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 11 (1963) 156.
- 30 P. MÜHLRADT, E. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 2164.
- 31 H. ALLGEIER, E. WEISS UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 456.
- 32 P. BRAUCHLI, O. SCHINDLER UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 904.
- 33 F. KAISER, E. HAACK, U. DÖLBERG UND H. SPINGLER, *Ann. Chem.*, 643 (1961) 192.
- 34 R. BRANDT, W. STOECKLIN UND T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 49 (1966) 1662.
- 35 T. WADA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 312.