

RUDOLF TSCHESCHE, WOLFRAM FREYTAG und GÜNTHER SNATZKE

Über pflanzliche Herzgifte, XXXIX¹⁾**Die Konstitution des Xysmalogenins und
über das Vorkommen von Allo-uzarigenin in Uzara-Wurzeln**

Aus der Biochemischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität
Hamburg

(Eingegangen am 15. Juni 1959)

Xysmalogenin wird als Δ^5 -Dehydro-uzarigenin erkannt. Ferner wurde nach fermentativer Spaltung der Gesamtglykoside aus dem Aglykongemisch Allo-uzarigenin isoliert.

Aus mehreren Proben von „Uzaron“, einem alkoholischen Extrakt aus Uzara-Wurzeln, konnten TSCHESCHE und Mitarbb. bisher neben dem Hauptcardenolid Uzarigenin noch Xysmalogenin, Urezigenin und Smalogenin (als Acetat) isolieren²⁻⁴⁾. Es gelang nun, die Konstitution des Xysmalogenins, das inzwischen von REICHSTEIN und Mitarbb.⁵⁾ auch aus *Pachycarpus schinzianus* (SCHLTR.) N. E. Br. gewonnen wurde und für das diese Autoren die vorläufige Struktur eines $\Delta^{9,11}$ -Dehydro-uzarigenins vorgeschlagen hatten, aufzuklären⁶⁾. Urezigenin konnte in der neuen Charge nicht nachgewiesen werden.

Xysmalogenin, das in seinen Eigenschaften dem Uzarigenin sehr ähnlich ist, war früher^{3,4)} aus seinem Glucosid Xysmalorin durch enzymatische Spaltung oder durch Al_2O_3 -Chromatographie der Genin-acetate erhalten worden. Die Abtrennung des Xysmalogenins vom Uzarigenin gelang nun auch durch mehrfache Chromatographie an Al_2O_3 auf Grund seiner etwas größeren Haftfestigkeit.

Die eindeutige Differenzierung der Genine wurde erst durch die Anwendung der Papierchromatographie möglich. Dabei erwiesen sich insbesondere Benzol/Chloroform-Gemische bei Formamid-Imprägnierung als geeignet, während u. a. Systeme mit Benzol oder Xylol und

¹⁾ XXXVIII. Mitt.: R. TSCHESCHE, B. NIYOMPORN und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 92 2258 [1959].

²⁾ R. TSCHESCHE, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 229, 219 [1934].

³⁾ R. TSCHESCHE und K.-H. BRATHGE, Chem. Ber. 85, 1042 [1952].

⁴⁾ R. TSCHESCHE, M.-E. RÜHSEN und G. SNATZKE, Chem. Ber. 88, 686 [1955]. Herr Dr. K. K. CHEN machte uns freundlicherweise darauf aufmerksam, daß auf Seite 689 die Toxizitätswerte von Urezigenin und Xysmalogenin vertauscht worden sind. Für ersteres muß der richtige Zahlenwert außerdem 2.587 lauten. Herr Prof. REICHSTEIN teilte uns ferner mit, daß für sein synthetisches 3-Epi-uzarigenin an der Katze eine Toxizität von 7.605 mg/kg gefunden wurde. Möglicherweise war unser damaliges Urezigeninpräparat mit Uzarigenin oder Xysmalogenin verunreinigt.

⁵⁾ W. SCHMID, H. P. UEHLINGER, CH. TAMM und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 42, 72 [1959].

⁶⁾ *Ann. b. d. Korr.*: Inzwischen ist auch von J. POLONIA, A. KURITZKES, H. JÄGER und T. REICHSTEIN (Helv. chim. Acta 42, 1437 [1959]) auf anderem Wege die Δ^5 -Struktur bewiesen worden.

Butanon keine Auftrennung erzielen. Die enge Verwandtschaft beider Verbindungen zeigte sich auch darin, daß keine Schmelzpunktsdepression auftrat.

Bereits REICHSTEIN und Mitarbb.⁵⁾ hatten festgestellt, daß Xysmalogenin ein Dehydro-uzarigenin ist. Zur Fixierung der Lage der zusätzlichen Doppelbindung wurden von uns einige Derivate hergestellt. So erhielt man bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Xysmalogenin-acetat in Pyridin ein Dehydratisierungsprodukt, in dem die beiden Kerndoppelbindungen nicht in Konjugation zueinander stehen und das seiner Darstellung zufolge β -Anhydro-xysmalogenin-acetat sein muß.

Physikalische Konstanten der neu hergestellten Xysmalogenin-Derivate

	Schmp.	Opt. Drehung
β -Anhydro-xysmalogenin-acetat	185–188°	$[\alpha]_D^{20}$: –76° (Chlf.)
Xysmalogenin-isosäure	ca. 200–248°	$[\alpha]_D^{25}$: –18° (Methanol)
Iso-xysmalogenin	248–255°	$[\alpha]_D^{19}$: –35° (Chlf.)
Δ^4 -Dehydro-uzarigenon	234–241°	$[\alpha]_D^{25}$: +95° (Chlf.)
3 β .5 α .6 α .14 β -Tetrahydroxy-5-iso-cardenolid	288–299°	$[\alpha]_D^{18}$: –64° (Pyridin)
3 β .6 α -Diacetoxy-5 α .14 β -dihydroxy-5-iso-cardenolid	253–258°	$[\alpha]_D^{21}$: –2° (Chlf.)

Xysmalogenin lieferte bei der Behandlung mit methanolischer Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure zunächst eine Isosäure, die in wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Schwefelsäure zu Iso-xysmalogenin lactonisierte. Bei der Hydrierung des Isogenins mit Platin in Eisessig bildete sich Iso-uzarigenin. Auch bei der üblichen Darstellung des letzteren erhält man nach dem Ansäuern einen beträchtlichen sauren Anteil, der erst beim Kochen seiner Essigester- oder Dioxan-Lösung zur neutralen Isoverbindung cyclisierte. Man kann daher nicht, wie früher angenommen³⁾, durch die Alkalibehandlung eine Trennung der beiden Genine erzielen.

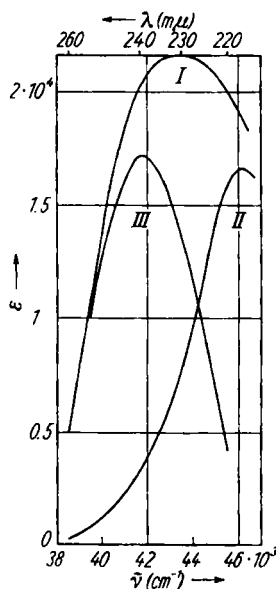
Die Anwesenheit einer Doppelbindung in unmittelbarer Nähe zur 3-Hydroxy-Gruppe ergab sich aus der OPPENAUER-Oxydation des Xysmalogenins. Das erhaltene Keton zeigte im UV-Spektrum ein breites Maximum bei 230 m μ ($\log \epsilon = 4.34$). Berücksichtigte man den auf den Butenolidring entfallenden Anteil des Maximums durch Konstruktion einer Differenzkurve mit Uzarigenon³⁾, so fand sich ein verstecktes Maximum bei 239 m μ ($\log \epsilon = 4.23$). Dies ist gut mit der Formel eines Δ^4 -Enons-(3) vereinbar, ebenso die IR-Bande bei 1658/cm^{*)}.

Einen weiteren Hinweis auf die Stellung der Doppelbindung gab der positive Ausfall der Reaktion nach WITTER und STONE⁷⁾. Danach geben 3-Hydroxy- Δ^5 -Steroide beim Behandeln mit saurer Ammoniummolybdat-Lösung und Phenol auf Papier eine Rosa- oder Blaufärbung. Die gleiche Reaktion zeigten auch Xysmalogenin-acetat und Iso-xysmalogenin (sofort blau). Beim Uzarigenin fiel sie erwartungsgemäß negativ aus, Δ^9 .¹¹-Dehydro-tigogenin-acetat gibt ebenfalls keine Reaktion; Δ^4 -Cholestenol-(3 β) reagiert dagegen schneller als Cholesterin.

⁷⁾ R. F. WITTER und S. STONE, *Analytic. Chem.* **29**, 156 [1957].

^{*)} Dieses Ketonderivat ist auch schon früher von H. HELFENBERGER und T. REICHSTEIN (*Helv. chim. Acta* **35**, 1503 [1952]) aus Periplogenin durch Oxydation mit CrO₃ dargestellt worden. Diese Autoren fanden damals einen Schmp. von 244–252° und ein $[\alpha]_D$: +90°. Dasselbe Produkt, aus Xysmalogenin auf einem anderen Weg als bei uns hergestellt⁶⁾, zeigt nun einen Schmp. von 238–242° (zerrieben 231–236°), $[\alpha]_D$: +87°.

Zur Erhärtung dieser Befunde wurde die Doppelbindung mit Hilfe von Osmiumtetroxyd in Äther und Pyridin hydroxyliert und das mit guter Ausbeute erhältliche Tetrahydroxycardenolid acetyliert. Im Gegensatz zum Xysmalogenin gab dieses Acetat keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Aus dem positiven Ausfall der KEDDE-Reaktion und dem UV-Spektrum (λ_{\max} 217 m μ ($\log \epsilon = 4.20$)) folgte, daß der Butenolidring bei dieser Behandlung mit Osmiumtetroxyd intakt geblieben war. Die Mikroacetylbestimmung⁸⁾ zeigte zwei Acetylgruppen an, die Analyse paßte auf ein Diacetat. Bei der Hydroxylierung war also eine nicht veresterbare tertiäre OH-Gruppe entstanden, bei der es sich nur um eine solche am C-Atom 5 handeln konnte.



UV-Spektren in Methanol
(I) von Δ^4 -Dehydro-uzarigenon,
(II) von Uzarigenon und
(III) Differenzkurve von (I) und (II)

Außer einer Δ^5 -Doppelbindung wäre nur noch eine in 4-Stellung zu diskutieren. Letztere Möglichkeit ist aber aus zwei Gründen auszuschließen. Erstens ist bekannt, daß 3-Hydroxy- Δ^4 -Steroide bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure sehr leicht unter Ausbildung eines $\Delta^{3,5}$ -Dien-Systems⁹⁾ Wasser abspalten. Iso-xysmalogenin erwies sich aber gegen Säurebehandlung beständig, und das aus Xysmalogenin durch H_2SO_4 -Dehydratisierung erhaltene Anhydro-xysmalogenin³⁾ gab noch ein Acetat. Ferner ist bekannt, daß die katalytische Hydrierung mit handelsüblichem ADAMS-Katalysator bei Δ^5 -Enen vorwiegend in die Cholestanreihe, bei Δ^4 -Enen hauptsächlich zu Koprostanderivaten führt^{10,11)}. Da aus Xysmalogenin Dihydro-uzarigenin⁵⁾ und aus Iso-xysmalogenin Iso-uzarigenin erhalten wurde, man somit bei der Hydrierung in die A/B-*trans*-Reihe gelangte, so spricht auch dies mehr für die Δ^5 -Lage der

⁸⁾ R. F. GODDU, N. F. LEBLANC und C. M. WRIGHT, *Analytic. Chem.* **27**, 1251 [1955].

⁹⁾ Vgl. z. B. A. STOLL, J. RENZ und A. BRACK, *Helv. chim. Acta* **35**, 1934 [1952].

¹⁰⁾ H. I. HADLER, *Experientia* [Basel] **11**, 175 [1955].

¹¹⁾ M. C. DART und H. B. HENBEST, *Nature* [London] **183**, 817 [1959].

Doppelbindung. Die Konstitution des Xysmalogenins als Δ^5 -Dehydro-uzarigenin darf somit als gesichert gelten¹²⁾.

Bei der Papierchromatographie der Rohgenin-Gemische war aufgefallen, daß besonders ein Fleck nach Anfärbung mit dem KEDDE-Reagenz eine mehr ins Hellrote gehende Farbnuance aufwies. Durch sorgfältige Chromatographie an Al_2O_3 gelang es, die diesem Fleck entsprechende Substanz zu isolieren. Der Analyse nach handelte es sich um ein Isomeres des Uzarigenins $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ vom Schmp. $230-234^\circ$ und $[\alpha]_D: +20.4^\circ$. Seine Menge machte 2–3% der Rohgenine aus.

Die „numerische Chromsäure-Oxydation“¹³⁾ zeigte nur ein oxydierbares sekundäres Hydroxyl an, das, ein normales Steroidgerüst vorausgesetzt, die β -Stellung bei *trans*-Verknüpfung der Ringe A/B einnehmen muß. UV- und IR-Spektren enthielten die charakteristischen Butenolidbanden und erwiesen die Abwesenheit einer Oxo-Gruppe. Die in üblicher Weise ausgeführte Acetylierung (Pyridin/Acetanhydrid bei 30°) ergab ein Monoacetat $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$ (Schmp. $256.5-258.5^\circ$; $[\alpha]_D: +22^\circ$), aus dem das tertiäre Hydroxyl mit SOCl_2 in Pyridin leicht abgespalten war. Dieses Anhydrogenin-acetat (Doppelschmp. $151-153.5^\circ/164-165^\circ$; $[\alpha]_D: +92.7^\circ$) gab keine TORTELLI-JAFFE-Reaktion. Es konnte auch durch Al_2O_3 -Chromatographie und Acetylierung des H_2SO_4 -Dehydratisierungsproduktes obigen Genins erhalten werden.

Die physikalischen Daten dieser drei Stoffe legten nahe, daß es sich bei dem neu isolierten Genin um 17-Allo-uzarigenin¹⁴⁾ handeln könnte. Durch direkten Vergleich mit authentischen Proben von synthetischem Allo-uzarigenin, seinem 3-O-Acetat und dessen 14-Anhydroderivat konnte dies sichergestellt werden. So waren die R_F -Werte entsprechender Verbindungen in verschiedenen Lösungsmittelsystemen gleich, die Misch-Schmelzpunkte ergaben keine Depression und die IR-Spektren der Geninacetate waren in allen Einzelheiten identisch. Zum Nachweis des Allo-uzarigenins neben den anderen Uzara-Geninen bewährt sich am besten die Dünnschicht-Chromatographie. (Zur Methode vgl. Versuchsteil.)

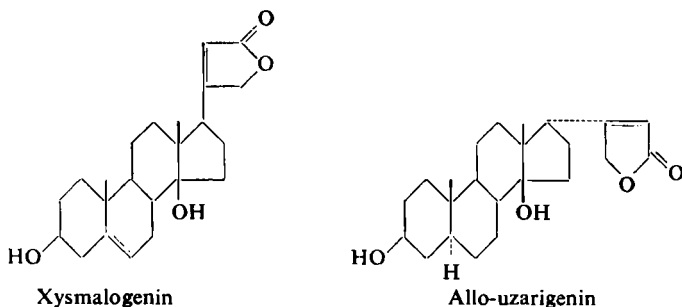
¹²⁾ In der Literatur ist bereits ein Glykosid beschrieben, das sich vom Δ^5 -Dehydro-uzarigenin ableiten soll, das Canarienglykosid A aus *Digitalis canariensis* (A. GONZÁLEZ und R. CALERO, C. A. 49, 12783 [1955]). Es gibt bei der sauren Hydrolyse ein Anhydrogenin (J. L. BRETON, J. DELGADO und A. G. GONZÁLEZ, Chem. and Ind. 1959, 513), das mit 3,5-Dianhydro-periplogenin (H. MUHR, A. HUNGER und T. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 37, 403 [1954]) identisch sein soll. Demzufolge könnte die Doppelbindung im genuinen Canarigenin A auch die Stellung Δ^4 einnehmen, was die leichte Wasserabspaltung in 3 sogar noch eher erklären würde⁹⁾. Herr Dr. GONZÁLEZ war so freundlich, uns einige mg von seinem Canarienglykosid zu überlassen, wofür wir ihm nochmals danken möchten. Eine Glykosidspaltung mit Luizym lieferte ein Geningemisch. Etwa 60% davon liefen im System Benzol/Chloroform (1:3) auf formamid-impregniertem Papier wie Pachygenin⁵⁾ (R_F 0.39), die Substanz mit dem R_F -Wert 0.62 (ca. 30%) konnte nicht zugeordnet werden. Das dritte Genin hat denselben R_F -Wert wie Xysmalogenin (0.79). Bei der geringen Menge des Materials konnten wir aber keine weitere Identifizierung vornehmen. Während der Drucklegung erreichte uns eine neue Mitteilung von Herrn Dr. GONZÁLEZ, worin er uns bekannt gab, daß leider von ihm übersehen worden war, daß es sich bei der übersandten Probe um ein unreines Glykosid gehandelt hatte. Inzwischen hat auch er Uzarigenin und voraussichtlich Xysmalogenin unter den Aglykonen aus *Digitalis canariensis* nachweisen können.

¹³⁾ G. GRIMMER, Angew. Chem. 69, 400 [1957]; wir danken Herrn Dr. GRIMMER auch hier sehr für diese und die Acetyl-Bestimmungen.

¹⁴⁾ PL. A. PLATTNER, L. RUZICKA, H. HEUSSER und E. ANGLIKER, Helv. chim. Acta 30, 1073 [1949]. Wir danken Herrn PD. Dr. ESCHENMOSER sehr für die freundliche Überlassung kleiner Proben von Allo-uzarigenin, seinem Acetat und dessen 14-Anhydroderivat.

Da uns nicht bekannt ist, wie lange und unter welchen Bedingungen die Wurzeln vor der Extraktion gelagert wurden, ist es nicht ausgeschlossen, daß das Allo-uzarigenin erst nach der Gewinnung der Droge durch Einwirkung einer 17-Allomerase entstanden ist. Bei der Prüfung an der Katze und am Frosch erwies sich Allo-uzarigenin als völlig inaktiv *).

In einem uns von Herrn Prof. T. REICHSTEIN **)

 freundlicherweise zur Verfügung gestellten Präparat „AKu 18“ aus *Xysmalobium undulatum*, das aus den ersten Fraktionen von rohem Uzarigenin bei der Al_2O_3 -Chromatographie des Genin-Gemisches stammt, konnten wir ebenfalls Allo-uzarigenin papierchromatographisch eindeutig nachweisen.


Bei der Verseifung durch Kochen mit alkohol. Kalilauge wie sie üblicherweise für die Darstellung der Isoverbindungen vorgenommen wird, erhält man erwartungsgemäß eine Säure, die leicht kristallisiert werden konnte. Bisher¹⁵⁻¹⁷⁾ war aus 17-Allo-cardenoliden nach Laugenbehandlung noch nie ein kristalliner Stoff erhalten worden. Aus ihrem spektralen Verhalten folgt, daß sie in Methanol bzw. in KBr weitgehend in der tautomeren Hydroxy-lactonform vorliegt.

Wie bereits früher erwähnt, zeichnet sich Allo-uzarigenin bei der KEDDE-Reaktion am Papier durch eine mehr ins Rötliche spielende Farbe aus. In wäßrig-methanolischer Lösung erhält man jedoch praktisch identische Absorptionskurven im Gebiet von 350–650 m μ . Es wurden daher nach der im Versuchsteil näher beschriebenen Methodik diese Spektren auch direkt auf dem Papier im gleichen Bereich aufgenommen. Dabei wurde festgestellt, daß die beiden Maxima des Allo-uzarigenins um 5 m μ gegenüber denen des Uzarigenins hypsochrom verschoben sind, ferner ist das kurzwellige Maximum bei ersterem höher als bei letzterem (bezogen auf gleiche Höhe der zweiten Maxima).

Wir danken Herrn Dr. RUDOLF BRAUN vom Uzara-Werk, Melsungen, sehr für seine Unterstützung und den LUITPOLD-WERKEN, München, für die Überlassung von Luizym, ferner Fräulein C. KRYSZONS und Fräulein R. SCHRÖDER für geschickte experimentelle Hilfe. Weiter sind wir dem FONDS DER CHEMIE für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

*) Wir danken Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, auch hier sehr für die Ausführung dieser Bestimmungen.

**) Herrn Prof. REICHSTEIN, Basel, möchten wir auch hier sehr für die Übersendung einer größerer Anzahl von Vergleichssubstanzen danken.

¹⁵⁾ W. A. JACOBS, J. biol. Chemistry **88**, 519 [1930].

¹⁶⁾ R. TSCHESCHE und K. BOHLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 654 [1937].

¹⁷⁾ E. BLOCH und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry **4**, 289 [1939].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden nach KOFLER bestimmt, die UV-Spektren mit einem Beckmann DU mit Photomultiplikator-Zusatz oder mit dem Zeiß Spektral-Photometer PMQ II. Die IR-Spektren wurden nach der KBr-Preßtechnik (ohne Vibrator) von Herrn ROSE mit einem Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen, die Analysen von Herrn Dr.-Ing. A. SCHÖLLER, Kronach, ausgeführt.

Papierchromatographie

Es wurden folgende Systeme verwendet:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| I: Cyclohexan/Benzol (1:2), | gesättigt mit Formamid |
| II: Benzol, | gesättigt mit Formamid |
| III: Benzol/Butanon (8:1), | gesättigt mit Formamid |
| IV: Xylol/Butanon (1:1) | gesättigt mit Formamid |
| V: Benzol/Chloroform (3:2), | gesättigt mit Formamid |
| VI: Chloroform/Tetrahydrofuran (1:1) | mit 6.5% Formamid ¹⁸⁾ . |

Für diese Systeme wird das Papier S & S 2043 b mit 20% Formamid in Aceton imprägniert und im allgemeinen aufsteigend gearbeitet.

VII: Octanol/Pentanol/Wasser/Formamid (6:2:1:4)¹⁹⁾ auf Papier Whatman Nr. 7 oder S & S 597. Nur mit diesen Papieren ist eine Trennung des Allo-uzarigenins vom Uzarigenin zu erzielen.

VIII: Äthylenglykol-monomethyläther/Pyridin/Wasser/Cyclohexan (4:4:1:8) auf S & S 2040a; mit der schweren Phase wird durch Einsprühen und Abpressen imprägniert, die leichte Phase ist die mobile (absteigende Technik).

Zum Anfärben der Chromatogramme dienten Antimontrichlorid²⁰⁾ und Trichloressigsäure/H₂O₂²¹⁾ (Betrachtung unter der UV-Lampe) sowie 3.5-Dinitro-benzoesäure nach KEDDE²²⁾. Die angegebenen *R_F*-Werte sind Mittelwerte.

Aluminiumoxyd-Chromatographie

Das verwendete Al₂O₃ (Woelm, neutral) wurde durch Sieben auf einheitliche Korngröße gebracht. Zur Verwendung gelangten Fraktionen mit dem Teilchendurchmesser 0.075, 0.090 und 0.100 mm.

Luizymspaltung des „Uzarons“: „Uzaron“ wurde, analog wie früher beschrieben³⁾, mit Luizym (Luitpold-Werke München) gespalten. Dazu ließ man z. B. 259 g mit 70 g Enzympulver in 8.6 l Wasser unter Toluol-Bedeckung 8 Tage lang bei 37° stehen und kochte den entstandenen Niederschlag mit Äthanol aus. Dieser Extrakt wurde durch Filtration von Unge löstem befreit, i. Vak. zur Trockne gebracht und mit Dioxan ausgekocht. Der darin unlösliche Anteil von 7.4 g war KEDDE-positiv, wurde aber nicht weiter untersucht. Aus der Dioxanlösung erhielt man 71.6 g Rohgenin-Gemisch als bräunlichen Schaum. Erschöpfende Extraktion der eingengten, durch Äthanol fällung vom Luizym befreiten und erneut eingengten wäßr. Spalllösung mit Essigester lieferte noch einmal 6.4 g eines Cardenolide enthaltenden Sirups.

Isolierung des Allo-uzarigenins

Methode A: Das Rohgenin-Gemisch wurde zunächst einmal aus Dioxan/Wasser umkristallisiert und das dabei erhaltene Kristallisat einer Grobtrennung an Al₂O₃ unterzogen. Es wurde mit Chloroform eingeschlämmt, die Chloroform-Eluate wurden gemeinsam aus

¹⁸⁾ F. KAISER, Chem. Ber. **88**, 556 [1953].

¹⁹⁾ R. TSCHESCHE, G. GRIMMER und F. SEEHOFER, Chem. Ber. **86**, 1235 [1953].

²⁰⁾ D. LAWDAY, Nature [London] **170**, 415 [1952].

²¹⁾ B. J. ALDRICH, M. L. FRITH und S. W. WRIGHT, J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 1042 [1956].

²²⁾ Ausführung nach I. E. BUSH und D. A. H. TAYLOR, Biochem. J. **52**, 643 [1952].

Dioxan/Petroläther (30–50°) kristallisiert und der Mutterlaugenrückstand erneut aus den gleichen Lösungsmitteln umkristallisiert, wobei das Allo-uzarigenin in der letzten Mutterlauge angereichert wird. 4 g davon wurden aus einer Chloroform/Methanol-Lösung an wenig Al_2O_3 aufgezogen, dieses i. Vak. bei 30° vom Lösungsmittel befreit und auf eine mit Benzol bereitete Säule von 120 g Al_2O_3 aufgebracht. Die ersten drei mit Benzol eluierten Fraktionen (zu je 300 ccm) hinterließen beim Eindampfen insgesamt 205 mg Rückstand, der keine KEDDE-Reaktion gab und unter anderem die früher erwähnte Substanz „D⁽⁴³⁾“ enthielt. Mit den nächsten drei Fraktionen (Benzol/Methylenchlorid (1:1)) wurde zunächst wenig eines Gemisches KEDDE-positiver Substanzen abgelöst, welche im System IV weiter liefen als Allo-uzarigenin. Die vierte Fraktion mit diesem Lösungsmittelgemisch ergab beim Eindampfen einen Schaum (652 mg), der durch Abdampfen aus Benzol zur Kristallisation gebracht werden konnte. Nach dem Papierchromatogramm bestand er zum größten Teil aus Allo-uzarigenin. Die weiteren Fraktionen enthielten auch bereits Uzarigenin und Xysmalogenin und wurden zu deren Isolierung verwendet.

Das rohe Allo-uzarigenin wurde durch Umkristallisation aus Äther + wenig Methanol/Petroläther, Äther + wenig Chloroform oder Benzol/Petroläther, Benzol oder Chlorbenzol von Begleitstoffen gereinigt. Schmp. 230–234° (in einem Falle nach oftmaliger, verlustreicher Kristallisation 233–240°), der Misch-Schmp. mit authent. Material vom Schmp. 222–224° lag bei 222–232°. $[\alpha]_D^{25}$: +20.4 ± 2° ($c = 0.640$, Methanol). Färbung mit 84-proz. Schwefelsäure: zunächst gelb, dann über Orange in Rotbraun mit leicht grünlicher Fluoreszenz übergehend. SbCl_3 -Fluoreszenz im UV sehr schwach rötlichbraun, Trichloressigsäure/ H_2O_2 -Fluoreszenz intensiv blau mit gelbem Rand. UV-Bande bei 217 m μ ($\log \epsilon = 4.18$), im IR bei 1629, 1730–1748, 1790/cm. Allo-uzarigenin ist in den meisten Lösungsmitteln besser löslich als Uzarigenin. R_F -Werte 0.52 (III), 0.57 (IV), 0.42 (VII).

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (374.5) Ber. C 73.76 H 9.15 Gef. C 73.34, 74.20 H 9.01, 9.23

Methode B: Geht man von einem weniger reinen Rohgenin-Gemisch oder vom Essigester-Extrakt aus, aus dem man das Allo-uzarigenin nicht durch Kristallisation anreichern kann, so muß man zwei bis drei Al_2O_3 -Chromatographien hintereinander schalten, wobei das gesuchte Genin wieder in den Benzol/Methylenchlorid-(1:1)-Eluaten auftritt. Die Kristallisation erfolgt wie unter A beschrieben.

Xysmalogenin: 1.93 g eines durch mehrmalige Kristallisation von Allo-uzarigenin befreiten Gemisches aus Xysmalogenin und Uzarigenin, die im Mengenverhältnis von ca. 1:3 vorlagen, wurden an 200 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Substanzen wurden in Fraktionen von je 20 ccm mit Chloroform eluiert.

Frakt. 1–9	725 mg	Uz	Frakt. 21–24	182 mg	(Uz), Xys
Frakt. 10–13	343 mg	Uz, (Xys)	Frakt. 25–40	202 mg	Xys
Frakt. 15–20	452 mg	Uz, Xys			

Die Fraktionen 25–40 ergaben aus Methanol Prismen vom Schmp. 242–258°. Farbreaktionen: KEDDE-Reaktion positiv, Tetranitromethan positiv, Reaktion nach WITTER und STONE positiv, 84-proz. Schwefelsäure (0') orange. SbCl_3 orange. Mischkristalle aus gleichen Teilen Xysmalogenin und Uzarigenin (Schmp. 236–248°) schmolzen bei 236–258°. $[\alpha]_D^{25}$: +12 ± 3° ($c = 0.62$, Methanol).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372.5) Ber. C 74.16 H 8.66 Gef. C 74.07 H 8.66

R_F -Werte		
Gemisch	Uzarigenin	Xysmalogenin
III		0.51
IV		0.65
V	0.56	0.48
VII		0.30

Xysmalogenin-acetat: 81 mg *Xysmalogenin* wurden mit 4 ccm Pyridin und 1 ccm *Acetanhydrid* 40 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Danach wurde mit 10 ccm Wasser versetzt und die Hauptmenge der Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das auskristallisierte *Acetat* wurde abgesaugt und ergab aus Methanol 65 mg feine Nadeln vom Schmp. $264-269^\circ$. Farbreaktionen: Tetranitromethan positiv, 84-proz. Schwefelsäure (0') orange, SbCl_3 orange. $[\alpha]_D^{25}$: $-10 \pm 2^\circ$ ($c = 1.25$; Chlf.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (414.5) Ber. C 72.43 H 8.27 Gef. C 72.68 H 8.20

β -*Anhydro-xysmalogenin-acetat*: Eine Lösung von 60 mg *Xysmalogenin-acetat* in 0.6 ccm Pyridin wurde bei 0° mit 0.02 ccm (ca. 2 Mol-Äquivv.) Thionylchlorid versetzt. Nach 5 Min. wurde die Einwirkung durch Zugabe von Wasser unterbrochen. Das Rohprodukt wurde mit Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser und NaHCO_3 gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Es verblieben 57 mg gelblich gefärbter, kristalliner Rückstand. Da die Substanz durch Umkristallisieren nicht mit guter Ausbeute farblos erhalten werden konnte, wurde sie an 2 g Al_2O_3 chromatographiert. Äther eluierte 51 mg farbloses Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther bei $185-188^\circ$ schmolz. Reaktion nach TORTELLI-JAFFE negativ. $[\alpha]_D^{25}$: $-76 \pm 2^\circ$ ($c = 1.21$, Chlf.).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (396.5) Ber. C 75.72 H 8.13 Gef. C 75.49 H 8.06

Xysmalogenin-isosäure: Eine Lösung von 85 mg *Xysmalogenin* in 20 ccm Methanol wurde mit 200 mg KOH in wenig Wasser versetzt. Nach 20 Stdn. war die KEDDE-Reaktion negativ. Die Lösung wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, das Methanol abgedampft, die wäbr. Lösung zur Entfernung von Neutralteilen mit Chloroform extrahiert und dann mit 3 ccm 10-proz. Essigsäure versetzt. Das in feinen Nadeln ausgefallene Produkt wurde nach 5 Stdn. abgesaugt und getrocknet (82 mg). Die Substanz schmolz auch nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Äther unscharf von ca. $200-248^\circ$. Nach Aussage des Papierchromatogramms war die Verbindung frei von Iso-xysmalogenin. $[\alpha]_D^{25}$: $-18 \pm 2^\circ$ ($c = 0.91$, Methanol). Der früher gefundene Wert³⁾ von -94° (Äthanol) ist zu korrigieren.

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (390.5) Ber. C 70.74 H 8.78 Gef. C 70.56 H 8.79

Iso-xysmalogenin: 62 mg *Xysmalogenin-isosäure* löste man in 5 ccm peroxydfreiem Dioxan und 5 ccm Wasser heiß und fügte auf dem siedenden Wasserbad 0.5 ccm 0.2*n* H_2SO_4 zu. Es trat sofort Kristallisation ein. Nach 5 Min. wurde mit weiteren 5 ccm Wasser versetzt, das Dioxan abgedampft und das Kristallisat mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wurde mit *n* Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (61 mg) gab aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. $248-255^\circ$. Aus Chloroform/Äther glänzende Blättchen vom gleichen Schmp. R_F im System I: 0.60. Farbreaktionen: Tetranitromethan positiv, KEDDE-Reaktion negativ, Reaktion nach WITTER und STONE positiv, SbCl_3 orange. $[\alpha]_D^{25}$: $-35 \pm 2^\circ$ ($c = 0.94$, Chlf.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372.5) Ber. C 74.16 H 8.66 Gef. C 73.91 H 8.55

Iso-uzarigenin aus Iso-xysmalogenin: 30 mg *Iso-xysmalogenin* wurden in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 50 mg PtO_2 hydriert. Nach 3 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. $240-248^\circ$. $[\alpha]_D^{25}$: $+1 \pm 3^\circ$ ($c = 0.61$, Chlf.). R_F -Wert wie *Iso-xysmalogenin*; es neigt jedoch zur Schwanzbildung. Farbreaktionen: Tetranitromethan negativ, SbCl_3 gelb. Authent. *Iso-uzarigenin* zeigte den gleichen Schmp. und R_F -Wert. Die spezif. Drehung wurde zu $0 \pm 2^\circ$ ($c = 1.27$, Chlf.) gefunden.

Δ^4 -*Dehydro-uzarigenon aus Xysmalogenin*: Lösungen von 80 mg *Xysmalogenin* in 1.6 ccm Cyclohexanon und 0.8 g *Aluminiumisopropylat* in 2 ccm Xylol wurden bei 135° zusammen-

gegeben. Nach 4 Min. wurde das Gemisch auf 20° abgekühlt und mit 2 ccm Wasser versetzt. Es wurde dann mit 100 ccm Chloroform und 50 ccm 0.1 *n* H₂SO₄ geschüttelt, die Chloroformphase mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen und eingedampft. Die höher siedenden Lösungsmittel wurden durch Destillation mit Wasserdampf i. Vak. entfernt. Es verblieb dann ein öliges Rückstand, aus dem nach Verreiben mit Petroläther 85 mg Rohprodukt kristallisierten. Dieses wurde an 10 g Al₂O₃ chromatographiert. Benzol/Chloroform (1:1) eluierten 62 mg Δ^4 -Dehydro-uzarigenon. Mit Chloroform folgten noch 12 mg Ausgangsmaterial. Das Reaktionsprodukt lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther 37 mg farblose Nadeln vom Schmp. 234–241°. UV-Spektrum vgl. Abbild. S. 3055; IR-Spektrum: 1616, 1658, 1739, 1779/cm. R_F 0.32 (II); 0.72 (IV); 0.78 (V). Farbreaktion: SbCl₃ gelbgrün. $[\alpha]_D^{25}$: +95 \pm 2° (c = 0.86, Chlf.).

C₂₃H₃₀O₄ (370.5) Ber. C 74.56 H 8.16 Gef. C 74.26 H 7.94

3 β .5 α .6 α .14 β -Tetrahydroxy-5-iso-cardenolid: Einer Lösung von 150 mg Xysmalogenin in 7.5 ccm Pyridin ließ man die Lösung von 150 mg OsO₄ in 10 ccm Äther während 30 Min. unter Rühren zutropfen und ließ die braune Lösung noch 1 Stde. stehen.

Danach wurde das Anlagerungsprodukt, das in hellbraunen Nadeln auskristallisiert war, durch Zugabe von 80 ccm Methanol in Lösung gebracht und durch Einleiten von H₂S zerlegt. Nach Filtrieren und Eindampfen verblieben 215 mg brauner Rückstand, der an 20 g Al₂O₃ der Aktivitätsstufe IV chromatographiert wurde.

Benzol und Benzol/Chloroform-Gemische eluierten einige mg brauner, übelriechender Substanz, die verworfen wurden. Mit Chloroform wurden 47 mg Xysmalogenin zurückgewonnen.

Chloroform mit 10% Methanol eluierte 68 mg des krist. Hydroxylierungsproduktes, das noch mit einer geringen Menge brauner Substanz verunreinigt war. Es wurde deshalb in 10 ccm Methanol gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge Wasser versetzt und das Methanol abgedampft. Dabei kristallisierte die Tetrahydroxyverbindung in farblosen Nadeln aus. Sie wurden nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und wogen dann 66 mg. Die Kristalle waren papierchromatographisch einheitlich. Umkristallisation aus Methanol/Äther lieferte 48 mg Prismen, die bei 288–299° schmolzen. R_F 0.31 (VI). Farbreaktionen: KEDDE-Reaktion positiv, SbCl₃ blau. $[\alpha]_D^{18}$: –64 \pm 2° (c = 1.03, Pyridin).

C₂₃H₃₄O₆ (406.5) Ber. C 67.95 H 8.43 Gef. C 67.62 H 8.25

3 β .6 α -Diacetoxy-5 α .14 β -dihydroxy-5-iso-cardenolid: 40 mg der Tetrahydroxyverbindung wurden mit 2 ccm Pyridin und 0.8 ccm Acetanhydrid 40 Stdn. stehengelassen. Nach Versetzen mit 10 ccm Wasser wurde die Lösung i. Vak. vom Pyridin befreit und die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Das Rohprodukt (46 mg) war papierchromatographisch einheitlich. Umkristallisation aus Aceton/Petroläther ergab 33 mg Plättchen vom Schmp. 253–258°. R_F 0.67 (IV); 0.71 (V). Farbreaktionen: KEDDE-Reaktion positiv, Tetranitromethan negativ, SbCl₃ orange. UV-Spektrum: λ_{\max} 217 m μ ($\log \epsilon$ = 4.20). Die Mikroacetylbestimmung ergab 2.03 Acetylgruppen. $[\alpha]_D^{21}$: –2 \pm 3° (c = 0.79, Chlf.).

C₂₇H₃₈O₈ (490.5) Ber. C 66.10 H 7.81 Gef. C 66.12 H 7.84

Allo-uzarigenin-acetat: 42 mg Allo-uzarigenin wurden wie üblich in einem Gemisch von Pyridin/Acetanhydrid über Nacht bei 30° stehen gelassen; beim Zersetzen mit Eiswasser fielen Kristalle aus, die nach dem Trocknen (42 mg) aus Aceton, Aceton/Wasser oder Aceton/Hexan umkristallisiert wurden. Sechseckige Blättchen, Schmp. 256.5–258.5°, ab 220–230° destillierten Tröpfchen auf das Deckglas. Der Misch-Schmp. mit authent. Material vom Schmp. 243–250° (Sintern ab 238°) lag bei 248–258° (Sintern ab 240°). UV-Bande bei 217 m μ

(log ϵ = 4.21), IR-Banden bei 1264, 1634, 1730, 1794 und 1790/cm. $[\alpha]_D^{25}$: + 22 \pm 3° (c = 0.467, Chlf.).

$C_{25}H_{36}O_5$ (416.5) Ber. C 72.08 H 8.71 Gef. C 72.19 H 8.53

R_U im System VIII, Durchlaufchromatogramm über Nacht: 0.64 (U = Uzarigenin-acetat).

Anhydro-allo-uzarigenin-acetat

a) Mit $SOCl_2$ /Pyridin: 76 mg *Allo-uzarigenin-acetat* wurden in 1 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst, unter Eiskühlung mit 0.5 ccm einer Mischung von Pyridin/ $SOCl_2$ (4:1) versetzt und 1 1/2 Stdn. bei 0° stengelassen. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser wurde in Chloroform aufgenommen, dieses mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 i. Vak. zur Trockne gebracht: 71 mg leicht bräunlicher Schaum, der beim Abdampfen mit Methanol Kristalle gab. Aus Methanol + wenig Wasser Stäbchen, aus Methanol allein schmale, lanzettförmige Blättchen, Doppelschmp. 151–153.5°/164–165°, Misch-Schmp. mit authent. Material desgleichen. Die Umwandlung der Schmelze in Blättchen ist nur bei gekreuzten Nicols gut zu sehen. R_F im System VIII 0.46; β -Anhydro-uzarigenin-acetat läuft gleich weit. UV-Spektrum: λ_{max} 217 m μ (log ϵ = 4.21), IR-Spektrum: 1248, 1637, 1736, 1754, 1792/cm. $[\alpha]_D^{25}$ + 92.7 \pm 3° (c = 0.572, Chlf.).

$C_{25}H_{34}O_4$ (398.5) Ber. C 75.34 H 8.60 Gef. C 75.06 H 8.70

b) Mit H_2SO_4 : 122 mg *Allo-uzarigenin-acetat* wurden in 15 ccm Äthanol gelöst und mit 0.8 ccm konz. H_2SO_4 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, das Äthanol weitgehend abgedampft und anschließend mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit 2 n H_2SO_4 , verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. zur Trockne gebracht: 110 mg Schaum. Diesen gab man, in wenig Chloroform gelöst, auf eine mit Benzol eingeschlammte Al_2O_3 -Säule. Mit Benzol wurden in den ersten 3 Fraktionen insgesamt 22 mg, in der vierten 40 mg eluiert. Letztere gaben aus Benzol/Petroläther 36 mg Kristalle vom Schmp. 172–180°, $[\alpha]_D^{25}$: + 65 \pm 3° (c = 0.6, Chlf.), TORTELLI-JAFFE-Reaktion negativ. Nach Kristallisation aus Methanol/Wasser und Äthanol stieg der Schmp. auf 186–189°. Laut Papierchromatogramm war das Produkt aber noch nicht ganz einheitlich. Sowohl die Kristalle als auch die Mutterlaugen wurden daher wie üblich acetyliert und ergaben nach mehrmaliger Kristallisation aus Methanol/Wasser ein mit dem unter a) beschriebenen identisches Produkt. Die ersten 3 Benzoleluate sowie die später mit Chloroform bzw. Methanol von der Säule gelösten Anteile gaben eine positive TORTELLI-JAFFE-Reaktion.

Allo-uzarigenin-isosäure: 216 mg *Allo-uzarigenin* wurden in 70 ccm Äthanol mit 210 mg KOH in 7 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die KEDDE-Reaktion war schon nach 10 Min. negativ. Man versetzte mehrmals mit Wasser und engte immer wieder i. Vak. ein, schüttelte 2 mal mit Chloroform aus, säuerte die Wasserphase mit verd. Salzsäure an und extrahierte nun 3 mal mit Essigester. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen hinterließ die Chloroformlösung keinen Rückstand, der Essigester 181 mg weißes, staubfeines Pulver. Es wurde in Essigester aufgenommen, 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und mit Natriumcarbonatlösung wieder in sauren (123 mg) und Neutralteil (28 mg) zerlegt. Die Säure fiel beim Einengen ihrer methanol. Lösung in kleinen Stäbchen aus, die Mutterlauge gab auf Äther/Petroläther-Zusatz noch weitere Kristalle. Zur Analyse wurde mehrmals aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 220–226° (nach Sintern bei 216°). $[\alpha]_D^{25}$: – 5.4 \pm 2° (c = 0.746, Methanol). Mit TTC keine Färbung. Im UV (Methanol) kein Maximum über 210 m μ ; das IR-Spektrum zeigt eine breite Bande von 1748–1764/cm. R_F -Wert im System IV: 0.18, mit $SbCl_3$ im Sichtbaren olivgrün, im UV bräunlich.

$C_{23}H_{36}O_5$ (392.5) Ber. C 70.37 H 9.24 Gef. C 70.31 H 9.29

Aufnahme von UV-Spektren auf Papier

Anstelle des Küvettenhalters eines Beckman-DU-Spektrophotometers wird ein doppelter Messingrahmen eingesetzt, in den ein Streifen Chromatographiepapier eingezogen werden kann. Zunächst legt man ein normales Photopapier ein und beläßt bei völlig geöffnetem Schlitz und eingeschalteter Lichtquelle den Schlitten in jeder der vier Einrastungen einige Zeit. Die Fläche, in der der Lichtstrahl die Papierebene scheidet, wird dabei jeweils durch ein dunkles Rechteck abgebildet.

Schneidet man diese vier Stücke aus, so erhält man eine Maske, mit deren Hilfe man auf dem Chromatographiepapier die Stellen auffinden kann, an denen die Substanz zur Messung aufgetragen werden muß. Der erste Platz bleibt dabei frei, er dient wie üblich zur Abgleichung des Blindwertes. Bei Verwendung des dünnen Papiers S & S 2040a kann man ohne Imprägnierung Spektren ab etwa 220 m μ aufnehmen.

In unserem Falle wurden je 0.05 cmm einer 1-proz. Lösung von Uzarigenin und Allo-uzarigenin nebeneinander aufgetragen und der Rahmen mit dem Streifen sodann mit konstanter Geschwindigkeit durch einen gleichmäßigen Strahl aus einem KEDDE-Sprüher gezogen. Nachdem das Lösungsmittel durch einen kalten Luftstrom entfernt worden war, photometrierte man bei konstanter Spaltbreite (hier z. B. 0.20 cm) zwischen 350 und 650 m μ . Obwohl die Imprägnierung nicht immer völlig homogen sein dürfte, wurden in einer Reihe von Messungen nur ganz geringe Schwankungen der Extinktionen festgestellt.

Uzarigenin: λ_{\max} 385 und 549 m μ , $E_{385}/E_{549} = 0.845$; Allo-uzarigenin: λ_{\max} 380 und 544 m μ , $E_{380}/E_{544} = 0.914$.

Dünnschicht-Chromatographie²³⁾

Auf Glasplatten der Größe 8 \times 14 cm wurde ein Brei aus 1 g Kieselgel G („Merck, für Dünnschichtchromatographie“) und 3 ccm Wasser angerührt und möglichst gleichmäßig mit einem Spatel ausgestrichen. Nach 1/2 stdg. Trocknen bei 130° waren die Platten gebrauchsfertig. Nach dem Auftragen der Substanzflecke (1 cm vom unteren Glasrand entfernt) stellte man die Platten in Weckgläser, die 5 mm hoch mit dem Laufmittel gefüllt waren. Nach 10 bis 30 Min. war das Lösungsmittel bis fast zum oberen Rand gelaufen. Nach 5–10 Min. langem Trocknen bei 130° wurde zur Sichtbarmachung mit einem Gemisch Chlorsulfonsäure/Eisessig (1:2) eingesprüht und nochmals 5 Min. lang bei 130° gehalten. Die Herzgifte erscheinen dann als grüne Flecke mit braunvioletter Fluoreszenz im UV, Allo-uzarigenin mit grüner, 3-Epi-uzarigenin gibt eine gelbe Farbe. Die R_F -Wertunterschiede der O₄-Genine sind außer bei Allo- und 3-Epi-uzarigenin nicht sehr groß, die Methode empfiehlt sich jedoch wegen ihrer Schnelligkeit und der gegenüber der Papierchromatographie viel größeren Empfindlichkeit der Anfärbung besonders zur einfachen Verfolgung von Reaktionsabläufen.

Mittlere R_U -Werte bei Entwicklung mit Äthylacetat (U = Uzarigenin)

Anhydro-allo-uzarigenin	1.33	Adynerigenin	1.00
Anhydro-adynerigenin	1.30	3-Epi-uzarigenin	0.89
Uzarigenon	1.08	Allo-uzarigenin	0.81
Digitoxigenin	1.06	Gitoxigenin	0.47
Xysmalogenin	1.04	Digoxigenin	0.40

Mit dem Gemisch Diisopropyläther/Aceton (3:1) erhält man ähnliche Laufstrecken.

Mittlere R_A -Werte bei Entwicklung mit Butylacetat (A = Allo-uzarigenin).

Uzarigenin-acetat	4.0	Allo-uzarigeninacetat	2.7
Xysmalogenin-acetat	4.0	3-Epi-uzarigenin	1.3

²³⁾ E. STAHL, Chemiker-Ztg. 82, 323 [1958].