

lyse sélective en milieu acide, car dans ce cas la fonction ester phosphorique est très labile en milieu alcalin^{4) 8)}.

Nous avons mesuré la vitesse de scission (réaction de 1^{er} ordre) de ces produits à 100°, à différents pH, en solution aqueuse décimolaire en ester. Les temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ sont consignés dans le tableau III. Remarquons une fois de plus l'extraordinaire labilité de la fonction ester phosphorique en milieu alcalin des acides β -cyano-(carbamido- ou carboxy-)-alcoylphosphoriques.

L'étude de l'action resp. de POCl_3 et de l'acide polyphosphorique sur les cétonitriles est en cours et fera l'objet d'une prochaine publication.

En conclusion, la façon la plus simple (et qui donne les meilleurs rendements) permettant d'obtenir les acides carboxy-alcoylphosphoriques, consiste à traiter les hydroxy-nitriles (éventuellement les hydroxy-amides) correspondants par l'acide polyphosphorique (éventuellement par l'oxychlorure de phosphore) à des températures appropriées pour éviter la polymérisation des hydroxy-nitriles de départ, et de soumettre les acides carbamido-alcoylphosphoriques (éventuellement cyano-alcoylphosphoriques) à une hydrolyse sélective (généralement en milieu alcalin, sauf pour les acides β -carbamido- ou β -cyano-alcoylphosphoriques) qui les transforme en acides carboxy-alcoylphosphoriques correspondants.

SUMMARY

Hydroxy-esters (and keto-esters even more so) are liable to be acidolysed and not phosphorylated when heated with polyphosphoric acid.

A good method for obtaining carboxy-alkyl-phosphoric acids is to treat the corresponding hydroxy-nitriles with polyphosphoric acid and to submit the intermediate carbamido-alkyl-phosphoric acids to selective hydrolysis.

Laboratoires de chimie organique et
pharmaceutique de l'Université de Genève

⁸⁾ E. CHERBULIEZ & J. RABINOWITZ, *Helv.* **39**, 1844 (1956).

224. Orientierende chemische Untersuchung einiger Apocynaceen

von **Eva Abisch** und **T. Reichstein**

(18. VIII. 60)

Es ist wohl kaum bestritten, dass zwischen der Stellung einer Pflanze im natürlichen System und dem chemischen Bau ihrer Inhaltsstoffe Beziehungen bestehen. Nach HEGNAUER¹⁾ ist der Gedanke, dass die Verwandtschaft der Pflanzen nicht nur in der Form sondern auch in den Inhaltsstoffen zum Ausdruck komme, älter als die natürlichen Systeme des Pflanzenreiches. Erfahrungsgemäss wird die chemische Untersuchung einer Pflanze meistens sehr erleichtert, wenn Resultate über verwandte Arten vorliegen. Umgekehrt sollten ausreichende phytochemische Kenntnisse auch zur Entscheidung taxonomischer und phytogenetischer Fragen hilfreich sein^{2) 3)}.

¹⁾ R. HEGNAUER, *Chemotaxonomische Betrachtungen*, *Pharmac. Acta Helv.* **33**, 287 (1958).

²⁾ R. HEGNAUER, *Pharmac. Acta Helv.* **29**, 203 (1954).

³⁾ R. D. GIBBS, «Chemical Evolution in Plants», *J. Linnean Soc. London Z.* **44** and *B.* **56**, 49–57 (1958).

Für die allgemeine Auswertung solcher Zusammenhänge sind unsere heutigen Kenntnisse der Pflanzenchemie aber ungenügend¹⁾. Der Grund ist leicht ersichtlich, denn meistens ist eine jahrelange Arbeit nötig, um nur eine Stoffgruppe einer einzigen Pflanze genau zu analysieren. Trotzdem ist es in eng umschriebenen Gruppen gelegentlich gelungen, recht interessante Zusammenhänge aufzudecken⁴⁾. Grössere Zusammenhänge lassen sich heute nur erfassen, wenn man auf die chemische Charakterisierung der Einzelstoffe verzichtet und versucht, sich durch Schnellmethoden über das Vorkommen bestimmter Stoffgruppen (z. B. Flavone, Zucker, Gerbstoffe, Alkaloide, Terpene usw.) zu orientieren. Berichte über ausgedehnte Reihenuntersuchungen dieser Art liegen auch aus neuerer Zeit vor¹²⁾. Sie dienen

⁴⁾ Wir greifen nur einige Beispiele etwas willkürlich heraus, so: *Eucalyptus*⁵⁾, *Coniferae*⁶⁾, *Leguminosae*⁷⁾, *Gentianaceae*⁸⁾, *Oleaceae*¹⁰⁾, *Cucurbitaceae*¹¹⁾.

⁵⁾ R. T. BAKER & H. G. SMITH, A research on the Eucalypts, especially in regard to their essential oils, 2nd ed. Sydney 1920, sowie GIBBS³⁾.

⁶⁾ H. ERDTMAN, Progress in org. Chemistry 1, 22 (1952).

⁷⁾ R. HEGNAUER, Die Pharmazie 11, 638–652 (1956).

⁸⁾ F. KORTE, Z. Naturf. 9b, 354 (1954).

⁹⁾ F. KORTE, H. BARKEMEYER & I. KORTE, Fortschr. Chem. org. Naturst. 17, 124 (1959).

¹⁰⁾ E. STEINEGGER & K. E. STEIGER, Pharmac. Acta Helv. 34, 521–542 (1959).

¹¹⁾ R. HEGNAUER, Pharmac. Acta Helv. 32, 334 (1957); P. R. ENSLIN, T. G. JOUBERT & S. REHM, J. S. African chem. Inst. 7, 131 (1954).

¹²⁾ Es können auch hier nur einige Autoren als Beispiele zitiert werden, so HÖRHAMMER¹³⁾, WEBB¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾, ARTHUR¹⁷⁾, BISSET¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾, WALL²²⁾²³⁾²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾ und WILLAMAN²⁷⁾²⁸⁾.

¹³⁾ R. HÄNSEL & L. HÖRHAMMER, Arch. Pharmaz. 287/59, 189 (1954); L. HÖRHAMMER, E. VORNDRAN & H. WAGNER, *ibid.* 289/61, 316 (1956).

¹⁴⁾ L. Y. WEBB, Australian phytochemical Survey, Part I, Bull. No. 241, C.S.I.R.O. Melbourne (1949).

¹⁵⁾ L. Y. WEBB, Australian phytochemical Survey, Part II, Bull. No. 268, C.S.I.R.O. Melbourne (1952).

¹⁶⁾ L. Y. WEBB, Pacif. Sci. 9, 430 (1955).

¹⁷⁾ H. R. ARTHUR, J. Pharmacy Pharmacol. 6, 66 (1954).

¹⁸⁾ N. G. BISSET, Indonesian J. natural Sci. 109, 173–211 (1953).

¹⁹⁾ N. G. BISSET, Annales Bogorienses 2, 193–210 (1957).

²⁰⁾ N. G. BISSET, Proc. Symposium on Phytochemistry, Kuala Lumpur, Dec. 1957, p. 125–140. Publ. of the Unesco Science Coop. Office f. South East Asia, Djakarta (Indonesia).

²¹⁾ N. G. BISSET, Annales Bogorienses 3, 105–236 (1958).

²²⁾ M. E. WALL, M. M. KRIDER, C. F. KREWSON, C. R. EDDY, J. J. WILLAMAN, D. S. CORRELL & H. S. GENTRY, J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed. 43, 1 (1954), and Supplementary Table of Data, U. S. Dept. Agr., Agr. Research Service, Circ. AIC-363, 1954.

²³⁾ M. E. WALL, C. R. EDDY, J. J. WILLAMAN, D. S. CORRELL, B. G. SCHUBERT & H. S. GENTRY, J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed. 43, 503 (1954) and Supplementary Table of Data, U. S. Dept. Agr., Agr. Research Service, Circ. AIC-367, 1954.

²⁴⁾ M. E. WALL, C. S. FENSKE, J. J. WILLAMAN, D. S. CORRELL, B. G. SCHUBERT & H. S. GENTRY, J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed. 44, 438 (1955) and Supplementary Table of Data, U. S. Dept. Agr., Agr. Research Service, Circ. ARS-73-4, 1955.

²⁵⁾ M. E. WALL, C. S. FENSKE, H. E. KENNEY, J. J. WILLAMAN, D. S. CORRELL, B. G. SCHUBERT & H. S. GENTRY, J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed. 46, 653 (1957).

²⁶⁾ M. E. WALL, C. S. FENSKE, J. W. GARVIN, J. J. WILLAMAN, QUENTIN JONES, B. G. SCHUBERT & H. S. GENTRY, J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed. 48, 695 (1959).

²⁷⁾ J. J. WILLAMAN & B. G. SCHUBERT, «Alcaloid Hunting», Economic Botany 9, 141–150 (1955) and Supplemental Table of Genera, U. S. Dept. Agr., Agr. Research Service, Circ. ARS-73-1, 1955.

²⁸⁾ J. J. WILLAMAN & B. G. SCHUBERT, Amer. J. Pharmacy 129, 246 (1957).

oft praktischen Zwecken, z. B. als Basis für genauere chemische Untersuchungen. Zur Erfassung phytochemischer Zusammenhänge lassen sie sich nur mit grosser Vorsicht verwerten²⁹⁾.

Wir haben in den letzten Jahren eine grosse Zahl von teilweise selteneren Pflanzen erhalten können. Um genauere chemische Untersuchungen zu erleichtern, wurden alle zunächst orientierend auf ihren Gehalt an Alkaloiden und Glykosiden geprüft. Wir berichten hier zunächst über die Resultate an Apocynaceen. Diese vorwiegend in den Tropen und Subtropen verbreitete Familie ist sehr reich an den genannten Stoffgruppen und bereits ausgiebig untersucht worden (Alkaloide^{21) 28) 30) 31) 32)}, Glykoside bes. vom Cardenolidtypus vgl.^{18) 32) 33) 34) 35)}). Zusammenhänge zwischen Chemie und Systematik sind auch bereits diskutiert worden^{36) 37)}.

Methodik. – Wir benützten das folgende Verfahren, das sich teilweise stark an die Methode von WEBB^{14) 15)} anlehnt³⁸⁾.

1. *Extraktion*: 1 g gepulvertes Pflanzenmaterial³⁹⁾ wurde mit 10 ml Methanol ausgezogen und der Auszug im Vakuum eingedampft (Samenpulver wurde zuerst mit Petroläther entfettet und dann mit Methanol extrahiert). Der Rückstand wurde mit total 3 ml 1-proz. wässriger HCl aufgenommen. Die dabei ungelöst verbliebenen Anteile erwiesen sich stets als praktisch frei von Cardenoliden und Alkaloiden⁴⁰⁾. Die filtrierte saure Lösung wurde mit NH_3 alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dies gab den *Extrakt a*, der die schwach polaren, relativ schwer wasserlöslichen basischen und neutralen Anteile enthielt. Die verbliebene wässrige Phase wurde mit festem Na_2SO_4 halb gesättigt und mit Chloroform-Alkohol-(3:2)-Gemisch⁴¹⁾ ausgeschüttelt. Dies gab den *Extrakt b*, der die stark polaren, leicht wasserlöslichen Alkaloide und neutralen Glykoside enthielt, aber keine freien Zucker oder Polysaccharide. Vorversuche zeigten, dass mindestens 50% der im rohen Pflanzen-

²⁹⁾ Vielfach wurde nur auf *eine* Stoffgruppe genau geprüft. Verschiedene Laboratorien benützen oft unterschiedliche Analysenmethoden.

³⁰⁾ TH. A. HENRY, *The Plant Alkaloids*, 4. Aufl., London 1948.

³¹⁾ R. H. F. MANSKE, *The Alkaloids*, Vol. 1–6, Academic Press, New York.

³²⁾ P. DUQUÉNOIS, *Produits pharmaceut.* 7, 177 (1952), vgl. *Chem. Abstr.* 46, 9796h (1952).

³³⁾ CH. TAMM, *Fortschr. Chemie organ. Naturstoffe* 14, 71 (1957).

³⁴⁾ N. G. BISSER, *Indonesian J. natural Sci.* 111, 76–117 (1955).

³⁵⁾ E. HEFTMANN, P. BERNER, A. L. HAYDEN, H. K. MILLER & E. MOSETTIG, *Arch. Biochemistry Biophys.* 57, 329 (1954).

³⁶⁾ Das Manuskript einer sehr schönen, aber noch nicht publizierten Übersicht: Chemo-taxonomische Übersichten, VI Apocynaceae (Febr. 1958) sandte uns Herr Prof. R. HEGNAUER zur Einsicht, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

³⁷⁾ F. & I. KORTE, *Z. Naturf.* 10b, 499 (1955).

³⁸⁾ Einzelheiten siehe Exp. Teil.

³⁹⁾ Verarbeitung von Latex oder von Drogen, die in Alkohol, aufbewahrt waren, vgl. Exp. Teil.

⁴⁰⁾ Bei *Pachypodium* waren in diesen Anteilen merkbare Mengen von Glykosiden mit positiver Xanthidrolprobe enthalten. Ganz ähnlich verhielten sich einige Asclepiadaceen, die Ester-Glykoside führen.

⁴¹⁾ Chloroform-Alkohol-Gemische sind von A. STOLL, J. RENZ & W. KREIS, *Helv.* 20, 1484 (1937), sowie von A. STOLL & J. RENZ, *Helv.* 22, 1193 (1939), zum Ausschütteln stark wasserlöslicher Glykoside empfohlen worden. Vgl. auch J. v. EUW, H. HESS, P. SPEISER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 34, 1821 (1951). Extrakt b enthält auch neutrale Saponine, vgl. z. B. F. SANDBERG, *Svensk farmaceutisk tidskrift* 57, 37 (1953), sowie stark wasserlösliche Alkaloide.

material enthaltenen Alkaloide oder Glykoside in den Extrakten a und b erfasst wurden⁴²⁾. Grössere Verluste können bei quartären Alkaloiden eintreten⁴³⁾. Da solche Stoffe aber fast nie allein, sondern praktisch immer zusammen mit tertiären oder sekundären Basen auftreten, haben wir keine Anstrengungen unternommen, um die quartären Basen sicher ganz zu erfassen. In einigen Fällen (*Tabernaemontana elegans*, *Amsonia salicifolia* und *Alafia lucida*) wurden auch im Pe-Extrakt der Samen positive Alkaloidreaktionen erhalten. Extrakt a enthielt oft wenig Material; deshalb wurde zur Ergänzung die Prüfung auf schwach polare Alkaloide in Anlehnung an die Methode von TALLENT und Mitarb.⁴⁴⁾ eine weitere Probe (1 g) Pflanzenmaterial direkt mit 1-proz. wässriger HCl maceriert, die erhaltene wässrige Lösung mit NH_3 alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Einengen der Chloroform-Lösung wurde mit 0,2 ml 1-proz. wässriger HCl ausgeschüttelt. Diese saure wässrige Lösung wurde als *Extrakt c* bezeichnet.

Eine durch Auskochen von 0,5 g Pflanzenmaterial mit 5 ml Wasser nach Filtration erhaltene Lösung wurde als *Extrakt d* bezeichnet und diente zur Prüfung auf bitteren Geschmack⁴⁵⁾ sowie auf Saponine mittelst Schaumtest.

2. *Prüfung der Extrakte. – Alkaloide:* Zum Nachweis dienten sechs der gebräuchlichsten Alkaloid-Reagenzien:

1. Modifiziertes DRAGENDORFF-Reagens ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, KJ, AcOH, W⁴⁶⁾⁴⁷⁾) als Tüpfelprobe auf Papier; Empfindlichkeit ca. 0,001 mg pro 0,01 ml.
2. MEYER's Reagens ($\text{HgCl}_2 + \text{KJ}$)⁴⁸⁾.
3. HAGER's Reagens (Pikrinsäure in W)⁴⁸⁾.
4. Silicium-Wolframsäure in 6N H_2SO_4 ⁴⁸⁾.
5. SONNENSCHNITT's Reagens (Phosphormolybdänsäure)⁴⁸⁾.
6. WAGNER's Reagens (Jod + KJ)⁴⁸⁾.

Die Prüfungen mit den Reagenzien 2–6 wurden auf dem Objektträger mit je ca. 0,03 ml HCl-Auszug von Extrakt a, b und c ausgeführt. Als positiv reagierend wurden nur Extrakte bezeichnet, die mit allen 6 Reagenzien positive Ergebnisse lieferten. Auch Glykoside können mit den Reagenzien 4, 5 und 6 Fällungen geben, sodass auf sie allein nicht abgestellt werden darf. Der Nachweis in Extrakt c wird durch Glykoside praktisch nicht gestört. Empfindlichkeit durchschnittlich 0,004 mg pro 0,03 ml.

Glykoside: a) Xanthidrolprobe auf gebundene 2-Desoxyzucker⁴⁹⁾. Empfindlichkeit ca. 0,002 mg.

⁴²⁾ Dies gilt nicht für einige *Pachypodium*-Arten: Die hier enthaltenen Glykoside mit positiver Xanthidrolreaktion sind in 1-proz. wässriger HCl schwerlöslich, vgl. auch ⁴⁰⁾, und werden hier nur unvollständig erfasst.

⁴³⁾ Bei einem Vorversuch mit Trimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd (Triton B) zeigte es sich, dass die Base erst nach wiederholtem Ausschütteln der alkalischen Na_2SO_4 -Lösung ganz entzogen werden konnte.

⁴⁴⁾ W. H. TALLENT, V. L. STROMBERG & E. C. HORNING, J. Amer. chem. Soc. 77, 6361 (1955).

⁴⁵⁾ Diente nur der Orientierung. Quantitative Aussagen können erst nach Entfernung von Tanninen und ätherischen Ölen gemacht werden. G. KEDVESSY & B. FÜRSTNER, Ber. ungar. pharmac. Ges. 19, 492 (1943), vgl. Chem. Abstr. 41, 4891g (1947), zitiert bei KORTE⁹⁾.

⁴⁶⁾ Abkürzungen für Lösungsmittel vgl. Einleitung zum Exp. Teil.

⁴⁷⁾ R. MUNIER & M. MACHEBOEUF, Bull. Soc. chim. biol. 33, 846 (1951).

⁴⁸⁾ Hergestellt nach B. T. CROMWELL in K. PAECH & M. V. TRACEY, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. 4, p. 367ff (SPRINGER-Verlag 1955).

⁴⁹⁾ M. M. PESEZ, Ann. pharmac. franç. 10, 104 (1952); vgl. auch R. TSCHESCHE, G. GRIMMER & F. SEEHOFER, Chem. Ber. 86, 1235 (1953).

b) Prüfung auf gebundene normale Zucker⁵⁰⁾ durch energische saure Hydrolyse mit KILIANI-Mischung⁵¹⁾ und anschliessende Reduktionsprobe mit FEHLING'scher Lösung. 2-Desoxyzucker werden unter diesen Bedingungen zerstört. Empfindlichkeit ca. 0,1 mg.

c) Prüfung auf Cardenolide mit KEDDE-Reagens⁵²⁾. Dieses und das ähnliche RAYMOND⁵³⁾-Reagens geben mit allen Butenolid-Derivaten eine intensive Violett- bzw. Blaufärbung. Sie ist für diese Stoffgruppen relativ spezifisch⁵⁴⁾. Empfindlichkeit ca. 0,002 mg bei Tüpfelprobe auf Papier.

*Unspezifische Reaktionen*⁵⁸⁾.

a) Färbung mit SbCl_3 als Tüpfelprobe auf Papier⁵⁵⁾.

b) LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion⁵⁶⁾.

c) Schaumtest⁵⁷⁾ ist bei Saponinen positiv.

Resultate. – In Tab. 1 sind die 31 untersuchten Pflanzen aufgezählt mit Angabe der Klassifikation nach M. PICHON⁵⁸⁾ sowie der Provenienz der Drogen. Tab. 2 gibt die chemischen Resultate. Die Pflanzen sind hier nach der Einteilung von PICHON geordnet. Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

⁵⁰⁾ Ausführung nach P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* 34, 1740 (1951). Einige Extrakte zeigten bereits geringes Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse (vgl. Tab. 2).

⁵¹⁾ H. KILIANI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 63, 2866 (1930).

⁵²⁾ D. L. KEDDE, *Diss. Leyden*; vgl. I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, *Biochem. J.* 52, 643 (1952).

⁵³⁾ W. D. RAYMOND, *Analyst* 63, 478 (1938).

⁵⁴⁾ Auch gewisse Ketone können eine Färbung geben. Die Digitalin-Glykoside (Bezeichnung nach R. TSCHESCHE & G. BUSCHAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 603, 59 (1957)) geben nach unseren Erfahrungen nur eine recht schwache Färbung. M. M. KRIDER, H. A. MONROE jr., M. E. WALL & J. J. WILLAMAN, *J. Amer. pharmac. Ass., Sci. Ed.* 46, 304 (1957), fanden, dass alle von ihnen geprüften Pflanzen, die mit KEDDE-Reagens eine positive Reaktion gaben, auch im Froschtest digitalisartige Wirkung zeigten.

⁵⁵⁾ R. NEHER & A. WETTSTEIN, *Helv.* 34, 2278 (1951).

⁵⁶⁾ C. LIEBERMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 1803 (1885).

⁵⁷⁾ Nach M. STEINER & H. HOLTZEM in K. PEACH & M. V. TRACEY, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Bd. 3, p. 75 (SPRINGER Verlag 1955).

⁵⁸⁾ Dieser, leider so früh verstorbene Botaniker, hat seine Studien über die Apocynaceen in 39 Mitteilungen niedergelegt, die nicht ganz leicht zu finden sind und daher alle aufgezählt werden. Sie sind unter dem Titel: «M. PICHON, *Classifications des Apocynacées*» erschienen.

I, *Carissées et Ambélanées*, *Mém. Muséum national Hist. nat., Paris*, n. s. 24 (3), 111–181 (1948).

II, Genre *Rauwolfia*, *Bull. Soc. bot. France* 94 (1–2), 31–39 (1947).

III, Genre *Ochrosia*, *Bull. Muséum national Hist. nat., Paris*, sér. 2, 19 (2) 205–212 (1947).

IV, Genre *Alstonia* et genres voisins, *ibid.*, sér. 2, 19 (3), 294–301 (1947).

V, *Cerbéroïdées*, *Notulae syst. Muséum national Hist. nat., Paris*, 13 (3), 212–229 (Janvier 1948).

VI, Genre *Tabernaemontana*, *ibid.* 13 (3), 230–254 (Janvier 1948).

VII, Genre *Aspidosperma*, *Bull. Muséum national Hist. nat., Paris*, sér. 2, 19 (4), 362–369 (1947).

VIII, Les *Voacanga* d'Afrique, *ibid.*, sér. 2, 19 (5), 409–416 (1947).

IX, *Rauwolfiées*, *Alstoniées*, *Allamandées* et *Tabernémontanoidées*, *Mém. Muséum national Hist. nat., Paris*, n. s. 27 (6), 153–251 (1948).

X, Genre *Mandevilla*, *Bull. Muséum national Hist. nat., Paris*, sér. 2, 20 (1), 101–108 (1948).

XI, Genre *Alafia*, *Mém. Inst. scientif. Madagascar*, sér. B, 2 (1), 45–62 (1949).

XII, Les *Parsonsia* et les *Artia* de l'Herbier du Muséum, *Notulae syst., Muséum national Hist. nat., Paris*, 14 (1), 4–21 (Février 1950).

XIII, Genre *Wrightia* et genres voisins, *ibid.* 14 (2), 77–90 (Mars 1951).

XIV, Genres *Christya* et *Roupellina*, *Mém. Inst. scientif. Madagascar*, sér. B, 2 (1), 62–68 (1949).

B = Blätter	WR = Wurzelrinde	ZD = Zweigdornen
L = Latex	S = Samen	ZR = Zweigrinde
R = Rinde	W = Wurzeln	GP = ganze Pflanze
StR = Stammrinde	Z = Zweige	St = Stengel
/ = Reaktion nicht ausgeführt		– = Reaktion negativ
(+) = Reaktion sehr schwach positiv;	++++ = Reaktion ausnehmend stark positiv	

Die Angaben betr. Intensität der Reaktionen entsprechen nicht der Skala nach WEBB¹⁴⁾, denn sie sind nicht auf gleiche Mengen Pflanzenmaterial, sondern auf ungefähr gleiche Mengen Extrakt (a oder b) bezogen. Es entsprechen ungefähr (rohe Schätzung):

Bei Alkaloiden:

+	ca.	0,025 mg Chinin oder Strychnin pro mg Extrakt a oder b
++	ca.	0,050 mg Chinin oder Strychnin pro mg Extrakt a oder b
+++		über 0,100 mg Chinin oder Strychnin pro mg Extrakt a oder b

XV, Genres *Trachelospermum*, *Baissea* et *Oncinotis*, Bull. Muséum national Hist. nat., Paris sér. 2, 20 (2), 190–197 (1948).

XVI, Clef des genres d'*Ecdysanthérées*, *ibid.*, sér. 2, 20 (3), 296–303 (1948).

XVII, Révision des genres *Mascarenhasia* et *Echitella*, Mém. Inst. scientif. Madagascar, sér. B, 2 (1), 68–93 (1949).

XVIII, *Carissophyllum*, genre nouveau de Carissées de Madagascar, *ibid.*, sér. B, 2 (1), 94–98 (1949).

XIX, Le rétinacle des *Echitoidées*, Bull. Soc. bot. France 95, (5–6), 211–216 (1948).

XX, Deux genres nouveaux voisins de *Vallaris* et de *Beaumontia*, Bull. Muséum national Hist. nat., Paris, sér. 2, 20 (4), 381–382 (1948).

XXI, Genre *Pachypodium*, Mém. Inst. scientif. Madagascar, sér. B, 2 (1), 98–125 (1949).

XXII, Supplément aux *Landolphiinae*, Bull. Muséum national Hist. nat., Paris, sér. 2, 20 (6), 549–553 (1948).

XXIII, *Pacouria scandens* et espèces affines, Bull. Soc. bot. France 95 (7–9), 252–254 (1948).

XXIV, Les *Carissa* de Madagascar, Mém. Inst. scientif. Madagascar, sér. B, 2 (1), 125–140 (1949).

XXV, *Echitoidées*, Mém. Muséum national Hist. nat., Paris, n. s., sér. B, 1 (1), 1–143 (1950).

XXVI, Détermination des échantillons fleuris des *Plumérioidées*, Bull. Muséum national Hist. nat. Paris, sér. 2, 21 (1), 140–146 (1949).

XXVII, Détermination des graines de *Plumérioidées* et de *Cerberoidées*, *ibid.*, sér. 2, 21 (2), 266–269 (1949).

XXVIII, Supplément aux *Plumérioidées*, Mém. Muséum national Hist. nat., Paris, n. s., sér. B, 1 (1), 145–174 (1950).

XXIX, Le genre *Neokeithia*, Bull. Muséum national Hist. nat., Paris, sér. 2, 21 (3), 375–377 (1949).

XXX, Position systématique du genre *Dyera*, *ibid.*, sér. 2, 21 (5), 600–602 (1949).

XXXI, Le fruit des genres *Thevetia* et *Ahovai*, *ibid.*, sér. 2, 22 (2), 291–294 (1950).

XXXII, Les espèces du genre *Vinca*, *ibid.*, sér. 2, 23 (4), 439–444 (1951).

XXXIII, Les sous-tribus des *Carissées*, Notulae syst. Muséum national Hist. nat., Paris, 14 (4), 310–315 (Décembre 1952).

XXXIV, Les *Malouetiinae* d'Afrique, Bull. Jardin bot. Etat, Bruxelles, 22, 115–135 (Juin 1952).

XXXV, Monographie des *Landolphiées*, Mém. Inst. franç. Afrique noire, Dakar, 35 (1), 437 (1953).

XXXVI, Révision des *Pleiocarpinées*, Bolet. Soc. Broteriana, sér. 2, 27, 73–153 (1953).

XXXVII, Une espèce nouvelle du genre *Hunteria*, Bull. Jardin bot. Etat, Bruxelles, 23, 391–395 (1953).

XXXVIII, Révision du genre *Oncinotis*, *ibid.* 24, 9–36 (1954).

XXXIX, Révision du genre *Alafia*, *ibid.* 24, 129–222 (1954).

Wie schon BISSET²¹⁾ hervorhebt, hat PICHON nur die Gattungen klassiert; er hat nicht alle Arten selbst einsehen können, diese aber vielfach noch in Sektionen zusammengefasst. Wir sind Herrn Dr. H. P. FUCHS für eine ausführliche Zusammenstellung des von PICHON bearbeiteten Materials sehr dankbar.

Tabelle 1. *Untersuchte Apocynaceen innerhalb der Unterfamilie in alphabetischer Reihenfolge*

Unterfamilie	Art	PICHON ⁵⁸⁾ Abh. Nr.	Herkunft	im Jahre	gesammelt von
PLUMBERIOIDEAE	<i>Allamanda nerifolia</i> HOOK.	IX	Süd-Rhodesien (kultiviert)	1959	Dr. I. B. POLE-EVANS
	<i>Alyxia disphaerocarpa</i> HEURCK & M.-ARG.	IX	Noumea, Neu-Kaledonien	1951	Dr. M. G. BAUMANN
	<i>Alyxia Gynopogon</i> R. & S. in L.	IX	Kew, England (kultiviert)	1959	Bot. Garten
	<i>Alyxia pubescens</i> TURRILL ⁵⁹⁾	⁶⁰⁾	Kew, England (kultiviert)	1959	Bot. Garten
	<i>Alyxia rosmarinifolia</i> (BAILL., sub. <i>Paralstonia</i>) GUILLAUMIN	IX	Noumea, Neu-Kaledonien	1951	Dr. M. G. BAUMANN
	<i>Amsonia salicifolia</i> PURSH.	⁶⁰⁾	Toulouse, Frankreich (kultiviert)	1959	Bot. Garten der Universität Toulouse
	<i>Carissa acokanthera</i> PICH. (= <i>Acokanthera venenata</i> (THUNBG., sub. <i>Cestro</i>) G. DON)	I	Wendelana-Tal bei Nougoma, Südafrika	1948	Pater Dr. J. GERSTNER (†)
	<i>Carissa congesta</i> WIGHT	I	Indien	1959	Col. BATHNAGAR
	<i>Carissa edulis</i> VAHL	I	Odzani River Valley, Süd-Rhodesien	1955	Dr. I. B. POLE-EVANS
	<i>Carissa grandiflora</i> A. DC.	I	Tel-Aviv, Israel (kultiviert)	1950	Dr. D. V. ZAITSCHEK
	<i>Diplorhynchus mossambicensis</i> BENTH.	⁶⁰⁾	Samen: bei Ndanda, SO-Afrika Rinde: Transvaal, Südafrika	1949 1951	Pater Dr. J. GERSTNER (†) Dr. I. B. POLE-EVANS
	<i>Himatanthus lancifolia</i> (M. ARG.) WOODS. (= <i>Plumeria lancifolia</i> MART.)	IX	Rio de Janeiro, Brasilien	1950	Bot. Garten ⁶¹⁾
	<i>Ochrosia oppositifolia</i> (LAM., sub. <i>Alstonia</i>) K. SCHUM. in ENGLER	III, IX	Noumea, Neu-Kaledonien	1951	Dr. M. G. BAUMANN
	<i>Ochrosia silvatica</i> DAENIKER	III, IX	Mt. Mou, Neu-Kaledonien	1951	Dr. M. G. BAUMANN
	<i>Pagitantha cerifera</i> (PANCH. et SEBIRE, sub. <i>Tabernaemontana</i>) MARKG.	IX	Noumea, Neu-Kaledonien	1951	Dr. M. G. BAUMANN
	<i>Plumeria acutifolia</i> POIR. } erhalten als <i>P. acuminata</i> AIT. a)	⁶⁰⁾ ⁶²⁾	Bogor, Java (Rinde)	1949	Bot. Garten
	<i>Plumeria acutifolia</i> POIR. } b)		Rio de Janeiro, Brasilien	1950	Bot. Garten ⁶¹⁾
	<i>Plumeria acutifolia</i> POIR. } c)		Rio de Janeiro, Brasilien	1950	Bot. Garten ⁶¹⁾
	<i>Plumeria rubra</i> L.		Cuba	1950	ZURIZ PRODUCTS LAB. S. A.
	<i>Plumeria rubra</i> L. erhalten als <i>P. rubra</i> (<i>acutifolia</i>) b)		Mexico	1950	Prof. ROMO

CEREBE- ROIDEAE	<i>Plumeria rubra</i> L. erhalten als <i>P. megaphylla</i> A. DC. c)	IX	Mexico	1950	Prof. ROMO ⁶¹⁾
	<i>Plumeria rubra</i> L. erhalten als <i>P. purpurea</i> R. et P. d)	VI	Mexico	1950	Prof. ROMO
	<i>Tabernaemontana elegans</i> STAFF (= <i>Conopharyngia elegans</i>)	V	Umgebung von Johannesburg, Südafrika	1948	Pater Dr. J. GERSTNER (†)
	<i>Ahouai nitida</i> (H. B. K.) PICH. (= <i>Thevetia Ahouai</i> (L.) A. DC.)	V	Rio de Janeiro, Brasilien	1950	Bot. Garten ⁶¹⁾
	<i>Cerbera manghas</i> L.	V	Noumea, Neu-Kaledonien Umgebung von Bogor, Java	1951 ca. 1936	Dr. M. G. BAUMANN Bot. Garten <i>via</i> Dr. RAYMOND-HAMET
	<i>Alafia lucida</i> STAFF	XI, XXXIX	östl. Yangambi, Distr. Stanleyville, Belgisch-Kongo, Afrika	1960	Dr. K. STOPP
	<i>Beaumontia grandiflora</i> WALLICH	XXV	Gegend von Umtali, Südrhodesien	1959	Dr. I. B. POLE-EVANS
	<i>Funtumia elastica</i> (PREUSS, sub. <i>Alafia</i>) STAFF	XXV	Aburi, Goldküste, Afrika	1947	Dr. A. KATZ & Dr. J. SCHMUTZ
	<i>Funtumia latifolia</i> (STAFF, sub. <i>Alafia</i>) STAFF	XXV	Monts Nimba, Franz.-Guinea, Afrika	1951	Dr. R. SCHNELL
	<i>Mandevilla suaveolens</i> LINDL.	⁶⁰⁾	Kew, England (kultiviert)	1959	Bot. Garten
	<i>Nerium Kotchyi</i> BOISS.	⁶⁰⁾	Hadjabad (Kerman), Persien	1948	P. AELLEN
	<i>Pachypodium namaquanum</i> (WYLEY ex HARISON, sub. <i>Adenio</i>) WELWITSCH	XXI, XXV	Oranjegebirge, SW-Afrika	1950	W. TRIEBNER (†)
	<i>Pachypodium Saundersii</i> N. E. Br.	XXI, XXV	bei Johannesburg, Südafrika	1951	Dr. I. B. POLE-EVANS
	<i>Rhabdadenia biflora</i> (JACQ., sub. <i>Echite</i>) M.-ARG.	XXV	Monanao-Habana, Cuba	1950	ZURIZ PRODUCTS LAB. S. A. ⁶¹⁾
	<i>Trachelospermum jasminoides</i> (LINDL., sub. <i>Rhynchospermo</i>) LEMAN	XV	Kew, England (kultiviert)	1959	Bot. Garten
ECHITOIDEAE	<i>Wrightia natalensis</i> STAFF	XIII, XXV	Zululand, Afrika	1951	Dr. I. B. POLE-EVANS

⁵⁹⁾ Bot. Mag. n. s. 266 (1956). Wir danken Herrn Dr. G. TAYLOR, Direktor der Royal Bot. Gardens, Kew, auch hier für diese Angabe.

⁶⁰⁾ Von PICHON nicht erwähnt.

⁶¹⁾ Wir danken der N. V. ORGANON, Oss (Holland), für ihre Hilfe bei der Beschaffung dieses Materials.

⁶²⁾ Wir danken Herrn Prof. F. MARKGRAF, Zürich, auch hier bestens für seine Angaben über die Synonymie der *Plumeria*-Arten. Ein Sonderfall ist danach *P. acuminata* AIR, die samt *P. acutifolia* POIR. zu *P. rubra* L. im weiteren Sinne gehört. Sie ist nur aus Kultur bekannt und weicht durch weisse Blütenfarbe und obovate lange Blätter von der eigentlichen *rubra* ab. Herr Prof. MARKGRAF hat sie nicht nur in Herbarien, sondern in Brasilien lebend in Gärten gesehen und ist danach geneigt, sie von *rubra* getrennt zu halten, im Gegensatz zu dem Monographen der Gattung, R. E. WOODSON.

Tabelle 2.

	Tribus	Subtribus	Genus	Sectio	Species	Pflanzen- teil	Bitter- rer Ge- schm. in Extr.	Menge Extr. in mg/g Droge	
							d	a	b
PLUMERIOIDEAE	Carisseae	Carissinae	Carissa	Acokanthera	<i>C. acokanthera</i> PICH.	W	+++	2	3,5
	Carisseae	Carissinae	Carissa	Arduina	<i>C. grandiflora</i> A. DC.	Z ZD B	(+) (+) —	0,5 0,5 Spur	2 0,8 2
	Carisseae	Carissinae	Carissa	Eucarissa	<i>C. congesta</i> WIGHT	W S	(+) —	0,5 Spur	0,6 1,7
	Carisseae	Carissinae	Carissa	Eucarissa	<i>C. edulis</i> VAHL	W	—	Spur	1
	Tabernae- montaneae	Tabernae- montaninae	Pagiantha	—	<i>P. cerifera</i> (PANCH. et SEBIRE) MARKGR.	B R	++ (+)	5 0,5	3,5 3
	Tabernae- montaneae	Tabernae- montaninae	Tabernae- montana (sub- genus: Lepto- pharyngia)	Lepto- pharyngia	<i>T. elegans</i> STAPF	S L	— —	2 0,7	1,5 1,4
	Rauwolfieae	Alyxiinae	Alyxia	Gynopogon	<i>A. disphaerocarpa</i> HEURCK et M.-ARG.	B	+	1,1	10
	Rauwolfieae	Alyxiinae	Alyxia	Gynopogon	<i>A. gynopogon</i> R. & S.	S	/ ⁶⁷⁾	—	0,8
	Rauwolfieae	Alyxiinae	Alyxia	Gynopogon	<i>A. rosmarinifolia</i> (BAILL.) GUILLAUMIN	B R	(+) (+)	1,1 0,7	9,7 9
	Rauwolfieae	Alyxiinae	Alyxia	⁶⁰⁾	<i>A. pubescens</i> TURRILL	S	/ ⁶⁷⁾	0,4	0,8
	Rauwolfieae	Ochrosiinae	Ochrosia	Echinocaryon (Serie: <i>Cupulatae</i>)	<i>O. oppositifolia</i> (LAM.) K. SCHUM.	B R	++ + + +	11,5 11	5 17
	Rauwolfieae	Ochrosiinae	Ochrosia	⁶⁹⁾	<i>O. silvatica</i> DAENIKER	B R	+++ +++	5 13	11 10,5
	Alstonieae	Aspidos- spermatinae	Diplorhynchus	—	<i>D. mossambicensis</i> BENTH.	R S	++ +	6,5 Spur	4,3 4
	Alstonieae	Lochnerinae	Amsonia	⁶⁰⁾	<i>A. salicifolia</i> PURSH.	S	/ ⁷¹⁾	4	6,6
	Alstonieae	Plumeriinae	Plumeria	—	<i>P. acutifolia</i> POIR. a)	R	—	2	3,4
					b)	B	—	0,7	0,9
					c)	S	++	2,1	171 ⁷²⁾
				—	c)	B + St	/ ⁶⁶⁾	nicht feststellbar	

Klassierung nach PICHON⁵⁸⁾ und chemische Befunde

Alkaloide in Extr.			Xant- hydrol- Probe in Extr. ⁴⁹⁾		Re- duk- tions- probe in Extr.	Prüfung auf gebundene normale Zucker in Extr. ⁵⁰⁾		KEDDE- Reaktion in Extr. ⁵²⁾		Färbung mit SbCl ₃ in Extr.		LIEBER- MANN- BURCHARD- Test in Extr.		Schaumtest in Extr.	Evtl. frühere Befunde bei gleicher oder verwandter Art
a	b	c	a	b	b	a	b	a	b	a	b	a	b	d	
–	–	–	–	–	–	/	++	++++	++++	violett	olive	/	/	–	Cardenolid- glykoside ⁹⁰⁾
–	–	–	–	–	++	–	++	–	Spur	–	–	(+)	(+)	–	91) 92)
–	–	–	–	–	+	/	+++	–	–	–	–	–	(+)	–	
–	–	–	–	–	(+)	/	+++	–	–	–	–	–	–	–	
–	–	–	–	–	–	/	++	Spur ⁶³⁾	+++	fräse	/	orange	–	+++	93)
–	–	–	–	–	(+)	/	+++	(+)	+++	hell- braun	hellvio- lettgrau	/	–	–	
–	–	–	Spur	– ⁶⁴⁾	–	/	++	–	–	braun- violett	h.-grau- violett	–	–	–	
+++	(+)	++	–	–	Spur	–	+++	–	–	–	–	–	–	+	95)
–	–	–	–	–	Spur	/	++	++	+	braun- violett	–	–	–	–	
++++	+	+++	–	–	+	/	+++	–	–	–	–	+	(+)	–	96) Alkaloide
+++	+	/ ⁶⁶⁾	–	–	–	/	–	–	–	–	–	–	–	/ ⁶⁶⁾	
–	–	–	++	–	Spur	/	+++	–	–	braun	–	–	+	+	98)
–	–	/	–	–	/	/	/	–	–	–	–	/	–	/	
–	–	–	++	(+)	+	–	+++	–	–	braun- violett	–	(+)	–	+	
Spur	Spur	–	Spur	Spur	Spur	–	+++	–	–	h.-grau- violett	–	+	+	+	
–	–	/	–	–	/	/	/	–	–	–	–	/	–	/	
+++	+++	+++	–	–	+	++	+++	–	–	–	–	–	–	–	Alkaloide, aber nicht in allen Arten ⁹⁹⁾
++++	++++	++++	–	–	–	–	–	–	–	–	–	– ⁶⁸⁾	– ⁶⁸⁾	–	
++	++	+++	–	–	Spur	++	+++	–	–	–	–	–	–	+	
+++	+++	+++	–	–	–	(+)	++	–	–	–	–	– ⁷⁰⁾	–	+	100)
++++	++++	++	–	–	–	–	+++	–	–	–	–	–	–	+	
+	–	–	–	–	–	/	+++	–	–	–	–	–	–	–	101)
+++	+++	+++	–	–	–	/	++	–	–	–	/	–	–	/	
(+)	–	–	–	–	+	/	+++	–	–	braun	–	–	–	–	102)
Spur	–	–	–	–	Spur	–	+ ⁷³⁾	–	–	braun	braun- rosa	–	–	–	
Spur	–	–	++	–	–	/	++++	–	–	grau- violett	grau- braun	–	–	+++	
Spur	–	/	–	–	–	/	+ ⁷³⁾	–	–	hell- braun	h.-br.- rosa	–	–	/	

Tabelle 2

	Tribus	Subtribus	Genus	Sectio	Species	Pflanzen- teil	Bitte- rer Ge- schm. in Extr.	Menge Extr. in mg/g Droge	
							d	a	b
PLUMERIOIDEAE	<i>Alstonieae</i>	<i>Plumeriinae</i>	<i>Plumeria</i>	—	<i>P. rubra</i> L.	a) R	++	1,5	20,3 ⁷²⁾
						b) R	+++	2,1	127,5 ⁷²⁾
						c) R	+++	122	128 ⁷²⁾
						d) R	+++	2,3	114,7 ⁷²⁾
	<i>Alstonieae</i>	<i>Plumeriinae</i>	<i>Himatanthus</i>	—	<i>H. lancifolius</i> (M.-ARG.) WOODS.	B	—	1,8	4,4 ⁷²⁾
	<i>Allamandaeae</i> ⁶⁹⁾		<i>Allamanda</i>	—	<i>A. neriifolia</i> HOOK.	S	++	0,4	22,5
CERBERO- IDEAE	<i>Thevetieae</i>	<i>Thevetinae</i>	<i>Ahovei</i>	—	<i>A. nitida</i> (H. B. K.) PICH.	Z	—	1,5	4
	<i>Thevetieae</i>	<i>Cerberinae</i>	<i>Cerbera</i>	<i>Manghas</i>	<i>C. Manghas</i> L.	ZR ⁷⁵⁾ StR ⁷⁵⁾ ZR ⁷⁵⁾ StR ⁷⁶⁾	— — — +	0,5 0,5 1 1,5	7 4 2 7
ECHITOIDEAE	<i>Nerieae</i>	<i>Amphi- neuriinae</i>	<i>Nerium</i>	—	<i>N. Kotchyi</i> BOISS.	WR B	++ +++	9 3	37 21
	<i>Nerieae</i>	<i>Beau- montiinae</i>	<i>Beaumontia</i>	—	<i>B. grandiflora</i> WALLICH	S	++	7 ⁸⁰⁾	5 ⁸⁰⁾
	<i>Nerieae</i>	<i>Alafiinae</i>	<i>Alafia</i>	—	<i>A. lucida</i> STAFF	S	++	20,4	5,8
	<i>Nerieae</i>	<i>Kibataliinae</i>	<i>Funtumia</i>	—	<i>F. elastica</i> (PREUSS) STAFF	S	+++	5,8	1
	<i>Nerieae</i>	<i>Kibataliinae</i>	<i>Funtumia</i>	—	<i>F. latifolia</i> (STAFF) STAFF	S	+++	10	1
	<i>Nerieae</i>	<i>Wrightiinae</i>	<i>Wrightia</i>	—	<i>W. natalensis</i> STAFF	S	—	1,5 ⁸⁴⁾	9,5
	<i>Parsonsieae</i>	<i>Chone- morphinae</i>	<i>Trachelo- spermum</i>	<i>Eutrachelo- spermum</i>	<i>T. jasminoides</i> (LINDL.) LEMAN	S	/ ⁸⁸⁾	3	7,5
	<i>Parsonsieae</i>	<i>Rhabdade- niinae</i>	<i>Rhabdadenia</i>	—	<i>R. biflora</i> (JACQ.) M.-ARG.	B	— ⁸⁹⁾	Spur	Spur
	<i>Parsonsieae</i>	<i>Pachy- podinae</i>	<i>Pachypodium</i> (subgenus: <i>Chiono- podium</i>)	<i>Adeniopsis</i> <i>Erianthemum</i>	<i>P. saundersii</i> N. E. BR. <i>P. namaquanum</i> (WY- LEY ex HARYSON) WELW.	W GP	— / ⁶⁶⁾	16,5	6,6 nicht feststellbar
	<i>Ichnocarpeae</i>	<i>Mandevillinae</i>	<i>Mandevilla</i>	⁶⁰⁾	<i>M. suaveolens</i> LINDL.	S	/ ⁶⁷⁾	Spur	Spur

(Fortsetzung)

Alkaloide in Extr.			Xant- hydrol- Probe in Extr. ⁴⁹⁾		Re- duk- tions- probe in Extr.	Prüfung auf gebundene normale Zucker in Extr. ⁵⁰⁾		KEDDE- Reaktion in Extr. ⁵²⁾		Färbung mit SbCl ₃ in Extr.		LIEBER- MANN- BURCHARD- Test in Extr.		Schaumtest in Extr.	Evtl. frühere Befunde bei gleicher oder verwandter Art
a	b	c	a	b	b	a	b	a	b	a	b	a	b	d	
Spur	—	—	—	—	Spur	/	+++ 73)	—	—	braun- rosa	grau- braun	—	—	—	102)
Spur	—	—	—	—	Spur	/	++++ 73)	—	—	braun	h.-grau- braun	—	—	—	
Spur	—	—	—	—	(+)	/	++++ 73)	—	—	braun	blaus- braun	—	—	—	
Spur	—	—	—	—	—	/	++++ 73)	—	—	hell- braun	grau- braun	—	—	—	
Spur	—	/	—	—	Spur	/	+73)	—	—	hell- braun	h.-grau- rosa	—	—	+	
—	—	—	—	—	—	/	+ +73)	—	—	—	—	/	—74)	+	104)
—	—	—	—	—	+	/	+++	+++	++	—	—	(+)	(+)	—	Cardenolid- glykoside ¹⁰⁵⁾
—	—	—	—	—64)	++	/	+ +77)	—	—	—	d.blau	—	+	—	106)
—	—	—	—	—64)	++	/	+ +77)	—	Spur	—	d.blau	—	—	—	
—	—	/	—	—78)	++	/	+++	++	+	—	—	—	—	/	
—	—	—	—	—	+	/	+++	++	+++	braun	violett	—	+	—	
Spur	—	—	—	—	+	(+)	+++	+++	+++	—	—	+	+	+	Cardenolid- glykoside ¹⁰⁷⁾
(+)	—	—79)	Spur	—	(+)	++	+++	+++	+++	violett Rand olive	dunkel- olive	—	(+)	—	
—	—	—	++	++	/	—	—80)	+++	++	grauosa	grauosa	(+)	(+)	/	108)
++++	+++ 81)	++++ 82)	—	—	/	—83)	+83)	—	—	h.-grau- rosa	h.-grau- rosa	—	—	—	109)
+++	+++	+++	—	—	—	+	+++	—	—	hell- rosa	tief- rosa	—	—	+++	110)
++++	+++	+++	—	(+)	—	+	+++	—	—	—	tief- rosa	—	—	+++	111)
—	—85)	+ +86)	—	—	Spur	/	+ +87)	—	—	—	—	—	—	+	112)
—	—	/	—	—	/	/	+++	—	—	—	—	/	—	/	113)
—	—	—	—	—	—	/	(+)	+ +63)	+63)	/	—	—	(+)	—	114)
Spur	—	—	+++	+++	(+)	—	+++	—	—	braun- violett	violett	—	(+)	+	115)
Spur	—	/66)	+++	+++	++	+	+++	Spur	—	d.blau- violett	braun- violett	—	—	/	
—	—	/	+++	++	/	/	/	—	—	h.-grau- rosa	h.-grau- braun	/	—	/	116)

Bei Alkaloiden:

- + ca. 0,2 mg Chinin oder Strychnin pro g Droge bei Extrakt c
- + + ca. 0,5 mg Chinin oder Strychnin pro g Droge bei Extrakt c
- + + + über 1,0 mg Chinin oder Strychnin pro g Droge bei Extrakt c

Bei Cardenoliden:

- + ca. 0,020 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b
- + + ca. 0,050 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b
- + + + über 0,100 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b

Bei Desoxyzuckern:

- + ca. 0,020 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b
- + + ca. 0,050 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b
- + + + über 0,100 mg Cymarín pro mg Extrakt a oder b

Bei normalen Zuckern:

- + ca. 0,050 mg Glucose pro mg Extrakt a oder b
- + + ca. 0,100 mg Glucose pro mg Extrakt a oder b
- + + + über 0,200 mg Glucose pro mg Extrakt a oder b

Schaumtest:

- Schaumhöhe weniger als 5 mm nach 15 Minuten
- + Schaumhöhe 5–9 mm nach 15 Minuten
- + + Schaumhöhe 10–14 mm nach 15 Minuten
- + + + Schaumhöhe über 15 mm nach 15 Minuten

Bitterer Geschmack in Extrakt d:

- (+) Spur bitter wie ca. 0,002 mg Cymarín pro ml
- + schwach bitter wie ca. 0,010 mg Cymarín pro ml
- + + bitter wie ca. 0,050 mg Cymarín pro ml
- + + + stark bitter, mehr als 0,050 mg Cymarín pro ml

Anmerkungen zu Tabelle 2.

- ⁶³⁾ Nur nach Erhitzen auf ca. 100° sichtbar.
- ⁶⁴⁾ Färbung blaugrün ähnlich Sarcostin⁶⁵⁾. Mit letzterem erhält man die blaugrüne Färbung unter diesen Bedingungen erst nach mehreren Stunden und mit mindestens 1 mg Substanz.
- ⁶⁵⁾ E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 42, 1014 (1959).
- ⁶⁶⁾ Droge war nicht getrocknet unter Alkohol aufbewahrt.
- ⁶⁷⁾ Samen beim Zerkauen nicht bitter.
- ⁶⁸⁾ Mit (Ac)₂O allein beständige ziegelrote Färbung.
- ⁶⁹⁾ Klassierung von PICHON offengelassen.
- ⁷⁰⁾ Mit (Ac)₂O allein beständige orange Färbung.
- ⁷¹⁾ Samen beim Zerkauen bitter.
- ⁷²⁾ Hier jeweils zweimal mit Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt.
- ⁷³⁾ Obwohl 2-Desoxyzucker abwesend waren, trat beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung starke Braun- bis Schwarzfärbung auf. Das ist typisch für *Plumeria*-Bitterstoffe.
- ⁷⁴⁾ Nach mehrstündigem Stehen ziegelrote Färbung; tagelang beständig.
- ⁷⁵⁾ Material aus Neukaledonien. Auch bei *C. tanghinia* (= *Tanghinia venenifera*) ist das Vorkommen einer ungiftigen Form bekannt, vgl. H. HELFENBERGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 35, 1503 (1952).
- ⁷⁶⁾ Material aus Java.
- ⁷⁷⁾ Färbt sich beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung sofort grünschwartz.
- ⁷⁸⁾ Färbung leicht hellgrün, ähnlich Utendin, vgl.⁶⁹⁾.
- ⁷⁹⁾ Mit den Alkaloidreagenzien 4–6 ganz schwache Fällungen. Extrahiert man mit Chf-Alk-(2:1) anstelle von Chf, so erhält man mit diesen Reagenzien starke Fällungen. Analog bei Samen von *Thevetia neriiifolia* JUSS. = *T. peruviana* (PERS.) K. SCHUM., hier nur mit den Alkaloidreagenzien 4 und 5. Wahrscheinlich von Glykosiden.
- ⁸⁰⁾ Samen mit Wasser bei 37° vor Extraktion stehengelassen. Eventuell Glykosidspaltung durch Eigenfermente.
- ⁸¹⁾ Mit HAGER's Reagens nur schwache Fällung.
- ⁸²⁾ Extr. c war rosa gefärbt.

- ⁸³⁾ Färbt sich beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung rosa bis braunrosa.
- ⁸⁴⁾ Extrakte waren blau oder grün gefärbt. Auch M. GRESHOFF erwähnt das Vorkommen indigoblauer Farbstoffe bei *Wrightia tinctoria* und *W. javanica*, vgl. Mededeel. uit's Lands Plantentuin 7, 45 (1890); 25, 118 (1898).
- ⁸⁵⁾ Mit Siliciumwolframsäure schwache Blaufärbung. Deutet auf reduzierende Substanzen, vgl. ⁴⁸⁾.
- ⁸⁶⁾ Mit DRAGENDORFF-Reagens nur schwache Reaktion.
- ⁸⁷⁾ Färbt sich beim Erhitzen mit KILIANI-Mischung sofort dunkel.
- ⁸⁸⁾ Samen beim Zerkauen Spur bitter.
- ⁸⁹⁾ Salzig.
- ⁹⁰⁾ Aus Rinde und Samen wurden früher Cardenolide isoliert. D. P. VELDSMAN, J. S. Afr. Vet. Med. Assoc. 20, 45 (1949); J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 33, 485 (1950). Dasselbe gilt für Rinde, Holz und Samen verwandter Arten, vgl. F. THUDIUM, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 2 (1959), und frühere Literatur daselbst. Angaben über Alkaloide in *Carissa*-Arten der Section Acokanthera beruhen jedoch nach BISSET²¹⁾ auf Irrtümern.
- ⁹¹⁾ Auch BISSET¹⁸⁾ fand in der Section Arduina keine Pflanzen mit giftigen Glykosiden.
- ⁹²⁾ WALL *et al.*²²⁾ fanden in den Blättern von *Carissa grandiflora* Tannine, Sterine und Saponine, aber keine Steroidsapogenine oder Alkaloide. In den Früchten²³⁾ waren auch Tannine abwesend.
- ⁹³⁾ PERNET⁹⁴⁾ fand in den Blättern von *Carissa edulis* Alkaloidspuren. Zur Section Eucarissa gehören noch *C. carandas* L., *C. spinarum* L. Sie sollen teilweise Alkaloide und teilweise Cardenolide enthalten, vgl. BISSET¹⁹⁾ ²¹⁾, sowie D. V. JOSHI & S. F. BOYCE, J. Org. Chem. 22, 95 (1957) (über *C. congesta*).
- ⁹⁴⁾ R. PERNET, Mém. Inst. sci. Madagascar, sér. B, 8, 7 (1957).
- ⁹⁵⁾ In *Pagiantha sphaerocarpa* (BL., *sub. Tabernaemontana*) MARKG. (Samen, Früchte, Blätter, Rinde) vgl. M. GRESHOFF, Meded. Plantentuin, Batavia 7, 47 (1890); 25, 118 (1898); Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3537 (1890), sowie in *P. dichotoma* (ROXB., *sub. Tabernaemontana*) MARKG. (Stengel, Wurzelrinde), vgl. A. V. SUBBARATNAM, Curr. Sci. 23, 66 (1954), wurden Alkaloide gefunden.
- ⁹⁶⁾ Nach der neuen Klassierung von PICHON zählen die meisten der unter dem Namen *Tabernaemontana* untersuchten Pflanzen zur Gattung *Ervatamia* (z. B. *T. coronaria* R. BR., *T. crispa* ROXB., *T. heyneana* WALL.). Die Gattung *Tabernaemontana* im Sinne PICHON's ist aber auch reich an Alkaloiden. PECKOLT⁹⁷⁾ isolierte aus *T. Salzmannii* A. DC. ein kristall. Alkaloid; *T. ventricosa* HOCHST *ex* A. DC. enthält Alkaloide in der Rinde, vgl. M. RINDL & P. W. G. GROENEWOLD, Trans. roy. Soc. S. Afr. 21, 55 (1932); BISSET²¹⁾ erhielt mit *T. Holstii* K. SCHUM. (Samen) starke Alkaloidteste, und aus *T. undulata* VAHL (Stengel), *T. psychotriifolia* HUMB., BONPLAND *et* KUNTH (Wurzeln), *T. oppositifolia* URBAN (Wurzeln) und *T. australis* M.-ARG. (Stengel) wurden Alkaloide isoliert, vgl. M. GORMAN, N. NEUSS, N. J. CONE & J. A. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc., 82, 1142 (1960).
- ⁹⁷⁾ T. PECKOLT, Ber. deutsch. pharmaz. Ges. 20, 36 (1910).
- ⁹⁸⁾ *Alyxia magnifolia* F. M. BAILEY (Blätter, Stengel), *A. spicata* R. BR. (Blätter, Stengel) und *A. ruscifolia* R. BR. (Blätter) zeigten keine Toxizität und keine cardiotonische Wirkung, vgl. R. H. THORP & T. R. WATSON, Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 31, 529 (1953). In anderen Arten wurden Alkaloidspuren gefunden, vgl. WEBB¹⁴⁾ ¹⁵⁾ und ältere Lit. bei BISSET²¹⁾.
- ⁹⁹⁾ Auch BISSET²⁰⁾ fand in *Ochrosia oppositifolia* Alkaloide. In anderen *O.*-Arten wurden auch Alkaloide gefunden, vgl. BISSET²¹⁾, WILLAMAN & SCHUBERT²⁸⁾ sowie G. GOODWIN, A. F. SMITH & E. C. HORNING, J. Amer. chem. Soc. 81, 1903 (1959).
- ¹⁰⁰⁾ Wir fanden nur die Angaben über Gutapercha im Milchsaft von *Diplorhynchus mossambicensis* vgl. C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, p. 998, 2. Aufl. (Jena 1931). Auch über Analysen anderer *D.*-Arten ist uns nichts bekannt.
- ¹⁰¹⁾ Auch andere *Amsonia*-Arten enthalten Alkaloide, vgl. *Amsonia ciliata* WALT. bei WALL *et al.*²²⁾ ²⁶⁾, *A. tabernaemontana* WALT. bei H. MORIN, J. LE MEN & H. POURRAT, Ann. pharmac. franç. 13, 123 (1955), und *A. elliptica* (THUNB.) R. & S. bei S. KIMOTO & M. OKAMOTO, Pharm. Bull. Japan 3, 392 (1955), vgl. Chem. Abstr. 50, 16033e (1956).
- ¹⁰²⁾ Hauptbitterstoff der *Plumeria*-Arten ist Plumierid, dessen Konstitution kürzlich aufgeklärt wurde, vgl. H. SCHMID & O. HALPERN, Helv. 41, 1109 (1958). Über den Nachweis kleiner

Mengen von Alkaloiden in *P. acutifolia* (Ästen) berichtet PERNET⁹⁴⁾. DOUGLAS & KIANG¹⁰³⁾ erhielten positive Alkaloidteste bei einer malayischen *Plumeria*-Art.

¹⁰³⁾ B. DOUGLAS & A. K. KIANG, Malay. pharmac. J. 6, 138 (1957), referiert von BISSET²¹⁾.

¹⁰⁴⁾ *A. neriifolia* gab nach DOUGLAS & KIANG¹⁰³⁾ positive, *A. cathartica* L. negative Alkaloidteste. In Blättern und Samen von *A. violacea* waren nach WALL *et al.*²⁶⁾ keine Alkaloide enthalten.

¹⁰⁵⁾ Schon T. PECKOLT, Ber. deutsch. pharmaz. Ges. 19, 529 (1909), isolierte aus Samen von T. AHOUI A. DC. Thevetin. Nach seinen Feststellungen waren Blätter, Rinde, Wurzeln und Holz auch giftig. Auch andere *Thevetia*-Arten sind reich an Cardenolidglykosiden, vgl.¹⁸⁾³³⁾. Über Fällungen mit Alkaloidreagenzien bei *T. peruviana* (PERS.) K. SCHUM. = *T. nerifolia* JUSS. vgl.⁷⁹⁾.

¹⁰⁶⁾ *Cerbera manghas* L. ist von *C. odollam* GAERTN. schwer zu unterscheiden. Es ist daher möglich, dass einige der unter *C. odollam* publizierten Arbeiten in Wirklichkeit auch mit *C. manghas* durchgeführt worden sind, vgl. BISSET¹⁸⁾. Über Cardenolidglykoside von *C. odollam* vgl. M. FRÈREJACQUE, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 835 (1948). Auch bei *C. tanghinia* soll in Madagascar neben der giftigen noch eine ungiftige Form vorkommen, vgl. H. HELFENBERGER & T. REICHSTEIN, Helv. 35, 1503 (1952). Möglicherweise existiert eine derartige Form auch bei *C. manghas*. THORP & WATSON⁹⁸⁾ stellten fest, dass die Samen von *C. manghas* cardiotonische Wirkung besitzen. Alkaloide wurden nicht gefunden, vgl. BISSET²⁰⁾. Nach WILLAMAN & SCHUBERT²⁸⁾ soll in *C. ahouai* L. Carpain gefunden worden sein. Über die Konstitution von Carpain vgl. H. RAPOPORT, H. D. BALDRIDGE, JR. & E. J. VOLCHECK, JR., J. Amer. chem. Soc. 75, 5290 (1953).

¹⁰⁷⁾ Auch andere *Nerium*-Arten enthalten viel Cardenolidglykoside, vgl.¹⁸⁾³³⁾. Das Vorkommen von Pseudocurarin in *Nerium oleander* ist dagegen nach WILLAMAN & SCHUBERT²⁸⁾ fragwürdig. Nach A. ORCHOFF, Arch. Pharm. 272, 673 (1934), enthalten die Blätter von *N. odoratum* und *N. oleander* keine Alkaloide.

¹⁰⁸⁾ Über Cardenolide in *B. grandiflora* und anderen *Beaumontia*-Arten hat schon BISSET¹⁹⁾ berichtet. Die von DOUGLAS & KIANG¹⁰³⁾ durchgeführten Alkaloidteste gaben zwischen — und ++ schwankende Resultate.

¹⁰⁹⁾ Es sind uns keine Daten über chemische Untersuchungen von *Alafia*-Arten bekannt. Nach Angaben von SILLANS, Ann. pharm. franç. 11, 457 (1953), soll eine Paste aus Rinde und Milchsaft in Franz.-Äquatorialafrika zum Behandeln von Wunden Verwendung finden.

¹¹⁰⁾ In *F. elastica* wurden auch früher Alkaloide gefunden, vgl. A. SCHMIT, Diss. Fac. Pharm. Paris 1950 (zitiert nach BISSET²¹⁾) und WALL *et al.*²³⁾.

¹¹¹⁾ In *F. latifolia* fanden M. M. JANOT, K. H. QUI & R. GOUTAREL, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 3076 (1958), viel Steroidalkaloide.

¹¹²⁾ Nach BISSET²¹⁾ sind aus echten *Wrightia*-Arten bisher noch keine Alkaloide eindeutig isoliert worden. Die Alkaloidteste mit verschiedenen *Wrightia*-Arten zeigten stark variierende Resultate. So erhielt BISSET²¹⁾ mit *W. javanica* A. DC. (Rinde) negative, mit *W. tomentosa* ROEM. *et* SCH. (Rinde) stark positive Resultate. Beide Arten waren botanisch eindeutig bestimmt.

¹¹³⁾ Aus *T. asiaticum* NAKAI, var. *intermedium* NAKAI (Stengel) wurden Trachelosid («lignan-ähnliches» Genin + 2 Mol. Glucose) sowie ein Flavonglykosid isoliert, vgl. T. TAKANO, J. pharmac. Soc. Japan 78, 885 (1958); 79, 1449 (1959), frühere Lit. daselbst.

¹¹⁴⁾ Nach PECKOLT⁹⁷⁾ gaben die Blätter von *R. PohlII* var. *volubilis* M.-ARG. positive Alkaloidreaktionen. Die verwandte Gattung *Urechites* gab Cardenolide, vgl. C. H. HASSALL, J. chem. Soc. 1951, 3193, sowie A. HUNGER, Helv. 34, 898 (1951). *Urechites lutea* soll nach WALL *et al.*²⁵⁾, p. 660, auch viel Alkaloide enthalten. In den Blättern der von HUNGER untersuchten Probe konnten wir keine Alkaloide finden.

¹¹⁵⁾ PERNET⁹⁴⁾ fand in *P. brevicaulis* BAKER (subgenus *Chrysopodium*) Alkaloide in der Rinde. Spuren von Alkaloiden wurden auch in *P. Rutenbergianum* VATKE (sectio *Leucopodium*) nachgewiesen, dagegen keine in *P. densiflorum* BAKER und *P. rosulatum* BAKER (beide subgenus *Chrysopodium*). Aus Wurzelknollen von *P. Lealii* WELW. (sectio *Adeniopsis*) (vermutlich irrtümlicherweise als *P. Sealii* bezeichnet) hat K. HELLY, Z. exp. Path. Therap. 2, 247 (1905), ein digitalartig wirkendes Präparat erhalten; es soll sich um ein Glykosid gehandelt haben.

¹¹⁶⁾ PECKOLT⁹⁷⁾ isolierte aus einigen *Mandevilla*-Arten (früher als *Dipladenia* bezeichnet) einen amorphen Bitterstoff Dipladenin. Aus *M. velame* (A. ST. HIL.) PICH. [= *Echites velame* A. ST. HIL. = *Macrosiphonia velame* (A. ST. HIL.) M.-ARG.] (sectio *Megasiphon*) erhielt PECKOLT einen amorphen Bitterstoff mit Alkaloid Eigenschaften.

Diskussion der Resultate. – Wie aus Tab. 2 hervorgeht, stimmen unsere Resultate befriedigend mit früheren Untersuchungen überein, soweit über dieselben oder verwandte Arten Berichte vorlagen. Es ist auch feststellbar, dass botanisch eng verwandte Pflanzen in der Regel sehr ähnliche Stoffgruppen produzieren. In Einzelfällen gaben Vertreter derselben Art, die aus verschiedenen Gegenden stammten, sehr unterschiedliche Resultate. Ähnliche Befunde sind früher z. B. bei *Urginea maritima* BAKER (weisse und rote Form)¹¹⁷⁾, bei *Strophanthus sarmentosus* A. P. DC.¹¹⁸⁾ und *Carissa schimperi* A. DC.¹¹⁹⁾ festgestellt worden, wobei man von chemischen Varianten oder Rassen sprechen kann.

Neu scheint uns die Feststellung, dass *Pagiantha cerifera* (PANCH. et SEBIRE, sub. *Tabernaemontana*) MARKG. in der Rinde Cardenolide und in den Blättern Alkaloide enthält, denn es ist selten, dass beide Stoffgruppen in denselben Pflanzen angetroffen werden¹²⁰⁾. Überraschend war die Tatsache, dass wir bei den meisten untersuchten Pflanzen reichliche Mengen von Glykosiden fanden. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass wir eine Methode benützten, die es erlaubt, auch relativ stark wasserlösliche Glykoside anzureichern. Natürlich muss betont werden, dass der Nachweis von gebundenem Zucker (Reduktionsprobe nach energischer saurer Hydrolyse) nicht völlig spezifisch ist, so dass der Beweis, dass tatsächlich überall Glykoside vorliegen, noch zu erbringen ist. Von den festgestellten Glykosiden gehört nur ein kleiner Teil zur Gruppe der Cardenolide. Die Natur der anderen (ausser Plumierid¹⁰²⁾) ist unbekannt; teilweise kann es sich auch um saponinartige Stoffe oder Sterolide handeln. Glykoside besonderer Art, die auch 2-Desoxyzucker enthalten dürften, fanden sich in 2 *Alyxia*-Arten sowie in den 2 *Pachypodium*-Arten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sie den Ester-Glykosiden nahestehen, wie sie in vielen Asclepiadaceen vorkommen, vgl.⁶⁵⁾ und weitere Literatur daselbst.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner möchten wir allen erwähnten und teilweise auch nicht erwähnten Helfern, die uns die untersuchten Pflanzen gesandt haben und bei ihrer sicheren Identifizierung halfen, unseren besten Dank aussprechen; ebenso den Herren Prof. F. MARKGRAF (Zürich), Doz. Dr. K. STOPP (Mainz) und Dr. H. HÜRLIMANN (Basel) für wertvolle botanische Angaben.

Experimenteller Teil

Für Lösungsmittel werden die folgenden Abkürzungen benützt: Me = Methanol, Chf = Chloroform, AcOH = Eisessig, W = Wasser, Pe = Petroläther, Alk = Äthanol, Be = Benzol, (Ac)₂O = Acetanhydrid.

Ausgangsmaterial: Bei Blättern, Zweigen, Wurzeln und Rinde wurde getrocknetes Material verwendet. Es wurde in einem Mixer zerkleinert. Samen wurden im lufttrockenen, möglichst natürlichen Zustand analog zerkleinert und das Pulver anschliessend mit Pe bei 35° entfettet. Eine Droge (*Pachypodium namaquanum*) war im frischen Zustand in Alk eingelegt und so auf-

¹¹⁷⁾ A. STOLL & J. RENZ, Helv. 25, 43 (1942); A. STOLL & W. KREIS, Helv. 34, 1431 (1951).

¹¹⁸⁾ R. SCHNELL, J. v. EUW, R. RICHTER & T. REICHSTEIN, Pharmac. Acta Helv. 28, 289 (1953).

¹¹⁹⁾ F. THUDIUM, K. MOHR, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 40, 2199 (1957); 41, 604 (1958).

¹²⁰⁾ Zur Sicherstellung dieses eigenartigen Resultats wäre eine Kontrolle mit Blättern und Rinde erwünscht, die von demselben Pflanzenindividuum stammen. Auch PILLAT¹²¹⁾ fand bei *Tabernaemontana heyneana* WALL. in der Rinde Alkaloide, in den Früchten dagegen Cardenolide.

¹²¹⁾ K. S. M. PILLAT, Dep. Res. Travancore Univ. 1939–1946, 487, zitiert nach BISSET²¹⁾; Bull. Central Res. Inst. Univ. Travancore, Trivandrum, Ser. A, 4, 35 (1955); Chem. Abstr. 50, 2125b (1956).

bewahrt worden. Hier wurde direkt der alkoholische Auszug eingedampft und, wie weiter unten beschrieben, geprüft. Bei Latex (*Tabernaemontana elegans*) wurden Koagulat und Flüssigkeit zusammen 5 Std. auf 50° erwärmt, dann wurde eine bestimmte Flüssigkeitsmenge entnommen, mit Me versetzt, heiss filtriert und wie weiter unten beschrieben, behandelt.

Extrakte a und b: 1 g Drogenpulver – gelegentlich auch grössere Menge – (bei Samen 1 g entfettetes Samenpulver) wurde mit 10 ml Me 16 Std. bei 20° stehengelassen und dann 4–5 Std. auf 50° erwärmt. Hierauf wurde filtriert, mit heissem Me nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 2 ml 1-proz. wässriger HCl bei ca. 50° verrieben und die Lösung abfiltriert. Die unlöslichen Anteile wurden nochmals mit 1 ml 1-proz. HCl gleich behandelt. Die nunmehr verbliebenen unlöslichen Teile wurden zur Sicherheit mit KEDDE-Reagens geprüft. Sie waren immer praktisch frei von Cardenoliden. Die vereinigten sauren wässrigen Lösungen wurden bei 0° mit konz. NH_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein versetzt und mit 15 ml Chf ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit 2 ml W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und im genau tarierten Kochglas eingedampft: *Rückstand* = *Extrakt a*. Die verbliebene wässrige Phase und das Waschwasser wurden mit krist. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ halb gesättigt (0,22 g pro ml Lösung) und mit 15 ml Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Der einmal mit 2 ml halbgesättigter wässriger Na_2SO_4 -Lösung gewaschene Auszug wurde wie oben getrocknet, filtriert und eingedampft: *Rückstand* = *Extrakt b*.

Herstellung von Extrakt c. 1 g getrocknetes Drogenpulver oder 1 g entfettetes Samenpulver (auch das Samen Fett von *Tabernaemontana elegans*, *Amsonia salicifolia* und *Alafia lucida* gab mit modifiz. DRAGENDORFF-Reagens positive Tests) wurde mit 5 ml 1-proz. HCl vermischt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde durch eine dünne Schicht Kieselgur (Hyflo Super Celite), der vorher gut mit 1-proz. HCl ausgewaschen worden war, abgenutscht. Das Filtrat wurde mit konz. NH_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein versetzt und mit 4 ml Chf ausgeschüttelt. Der Chf-Auszug wurde im Reagensglas eingengt und mit 0,2 ml 1-proz. HCl ausgeschüttelt. Die mit einer Kapillarpipette entnommene saure wässrige Lösung = *Extrakt c* diente zur ergänzenden Prüfung auf Alkaloide.

Herstellung von Extrakt d und Schaumtest. 0,5 g getrocknetes Drogenpulver oder 0,5 g entfettetes Samenpulver wurden mit 5 ml W angeteigt und 10 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurde abgenutscht (bei zu starker Schaumbildung auch nur filtriert) und mit W nachgewaschen, so dass das Filtrat wieder 5 ml betrug. 1 ml des so erhaltenen Filtrats wurde in einem Reagensglas von 10 cm Höhe und 1,2 cm Durchmesser kräftig geschüttelt und dann stehengelassen. Nach 15 Min. wurde die Höhe der Schaumschicht gemessen. 1 ml einer Lösung von 1 mg Digitonin in 5 ml W gab dabei eine 27 mm hohe Schaumschicht.

Prüfung auf Alkaloide. Zur Prüfung mit den 6 Reagenzien wurden 0,5–1 mg Extr. a oder Extr. b in 0,2 ml Chf aufgenommen und mit 0,2 ml 1-proz. HCl geschüttelt. Mit einer Kapillarpipette wurden 5 einzelne Tropfen der wässrigen sauren Phase auf einem Objektträger verteilt und mit je 1 Tropfen Reagens 2–6 versetzt. 1 Tropfen wurde auf einen Papierstreifen gegeben und mit modifiziertem DRAGENDORFF-Reagens (Reagens 1) geprüft. Analog wurde mit dem Extr. c verfahren. Empfindlichkeiten vgl. theoret. Teil.

*Xanthydrol-Reaktion*⁴⁹⁾. 10 mg Xanthydrol werden in 50 ml gegen CrO_3 beständigem AcOH gelöst¹²²⁾. Ferner benützt man eine Lösung von 1 ml konz. HCl in 50 ml AcOH. Das Reagens wird kurz vor Gebrauch durch Mischen gleicher Teile der zwei Lösungen bereitet.

Ca. 0,1 mg Extrakt in ca. 0,01 ml Chf bzw. Chf-Me wurde auf ein kleines Streifchen Filterpapier aufgetropft und getrocknet. Dieses wurde in ein Reagensglas mit 1 ml Xanthydrol-Reagens getaucht und 5–10 Min. auf 70° erwärmt. Positiv ist eine Rosa- bis Rotfärbung. + entspricht ca. 0,002 mg und +++ ca. 0,01 mg Cymarin und mehr.

*Prüfung auf gebundene normale Zucker*⁵¹⁾. 2–3 mg Extrakt wurden im Reagensglas mit 0,1 ml KILIANI-Mischung⁵¹⁾ 1 Std. auf 100° erhitzt. Dann wurde im Vakuum bei 30° eingedampft, der Rückstand in 0,2 ml W aufgenommen und zweimal mit je 0,5 ml Chf, dann noch zweimal mit je 0,5 ml Be ausgeschüttelt (die Chf- bzw. Be-Lösungen wurden mit einer Kapillarpipette abgesaugt) und anschliessend im Vakuum von Chf- und Be-Resten befreit. Dann wurde mit 2N-NaOH bis zur eben alkalischen Reaktion auf Phenolphthalein, sowie mit 0,1 ml frisch bereiteter

¹²²⁾ Diese Lösung ist monatelang haltbar, wenn reiner, oxydationsbeständiger Eisessig verwendet wird.

FEHLING'scher Lösung versetzt und 2 Min. auf 100° erhitzt. + entsprach dem Reduktionsvermögen von ca. 0,1 mg Glucose und + + + etwa 0,5 mg Glucose und mehr. Bei alkaloidhaltigen Extrakten wurde nach Zusatz der NaOH bei Auftreten eines Niederschlages filtriert. Es ist wichtig, die letzten Chf-Reste vor Zusatz der FEHLING'schen Lösung mit Be und im Vakuum vollständig zu vertreiben, weil Chf etwas Reduktionswirkung zeigen kann.

KEDDE-Reaktion⁵²). Ca. 0,1 mg Extrakt in ca. 0,01 ml Chf bzw. Chf-Me wurden auf Filterpapier getropft. Nach Trocknung wurde mit dem Reagens versetzt. Dieses ist manchmal wochenlang haltbar, die Empfindlichkeit ist vor Gebrauch aber zu prüfen.

+ bedeutet, dass 0,1 mg Extr. etwa 0,002 mg Cymarin entsprachen

+ + + bedeutet, dass 0,1 mg Extr. etwa 0,01 mg Cymarin entsprachen

SbCl₃-Reaktion⁵⁵). Ca. 0,05–0,1 mg Extrakt in 0,01 ml Chf, bzw. Chf-Me wurden auf Filterpapier getropft. Nach Trocknung wurde mit der 15-proz. Lösung von SbCl₃ versetzt und 1 Min. auf ca. 90° erhitzt.

LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion⁵⁶). Ca. 0,5 mg Extrakt wurden in etwa 0,2–0,3 ml Chf gelöst, dann 0,15 ml (Ac)₂O hinzugefügt (bei dem in Chf unlöslichen Extr. b in umgekehrter Reihenfolge) und 0,02 ml H₂SO₄ konz. dazugetropft. Bei positivem Test nach einigen Min. Grünfärbung. Empfindlichkeit bei farblosen Extrakten 0,025 mg Cholesterin, bei gefärbten 0,05–0,1 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Anzahl von Apocynaceen wurde mit Hilfe von Farbreaktionen auf Anwesenheit von Alkaloiden und Glykosiden geprüft. Dabei wurde auch zwischen den verschiedenen Gruppen der Zucker (2-Desoxyzucker und normale Zucker) sowie zwischen Cardenoliden und anderen Glykosiden differenziert. Die erhaltenen Resultate lassen in der Regel eine gewisse Übereinstimmung zwischen den nachgewiesenen Stoffen und der Stellung der betreffenden Pflanzen im natürlichen System (nach PICHON) erkennen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

225. Berichtigung zum Artikel: 17 α -Corotoxinogenin, 17 α -Coroglaucigenin, 17 α -Gitoxigenin, sowie vereinfachte Methode zur Herstellung von 16-Anhydro-gitoxigenin¹⁾

von J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN

(23. VIII. 60)

Nach KURITZKES *et al.*²⁾ lässt sich Uzarigenin durch Erhitzen mit Na-Tosylat in Dimethylformamid in 17 α -Uzarigenin überführen. Eine analoge Isomerisierung hat FRÈREJACQUE mit Digitoxigenin durchgeführt.³⁾ In beiden Fällen wurde die Struktur des Endproduktes sichergestellt. Kürzlich haben wir Corotoxinogenin, Coroglaucigenin und Gitoxigenin unter gleichen Bedingungen isomerisiert¹⁾. Ein Beweis für die 17 α -Konfiguration der Endprodukte musste aus Zeit- und Materialmangel unterbleiben. Wir glauben auch heute, dass die Formulierung der als 17 α -Corotoxinogenin und 17 α -Coroglaucigenin bezeichneten Stoffe (II und IV)¹⁾ richtig ist. Hingegen be-

¹⁾ J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 167 (1960).

²⁾ A. KURITZKES, J. V. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1502 (1959).

³⁾ M. FRÈREJACQUE, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **248**, 3027 (1959); vgl. auch *ibid.* **248**, 2382 (1959).