

Röhrchen verschlossen, gut umgeschüttelt und in die Probe eingeführt. Bei konstanter Temperatur wird der Silylbereich wiederholt in regelmässigen Zeitabständen aufgenommen. Da sich der Silylbereich der Isomeren **1** und **2** über 24 cps erstreckt (Bereich 250 cps, sweep time 250 Sek.), d. h. bei Aufnahme des ganzen Bereichs nur etwa alle 50 Sek. ein Messpunkt erhalten wird, wurden von **1** und **2** nur die nahe beisammenliegenden (10–12 cps) und gut ausgebildeten Signale (b) (vgl. Fig. 1a) aufgenommen. Die Abb. 4 zeigt den ganzen Silylmethylbereich der Isomeren **1** und **2**. Durch Ausmessen der Pik-Höhe konnten die jeweiligen Konzentrationen von **1** und **2** erhalten werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XX. Mitt.: W. FINK, Angew. Chem. 81, 499 (1969).
- [2] W. FINK, Helv. 45, 1081 (1962).
- [3] D. J. BAUER, MONSANTO COMPANY, St. Louis; private Mitt.
- [4] L. W. BREED & R. L. ELLIOTT, Inorg. Chemistry 2, 1069 (1963).
- [5] R. P. BUSH, N. C. LLOYD & C. A. PEARCE, Chem. Commun. (1967) 1269.
- [6] R. P. BUSH, N. C. LLOYD & C. A. PEARCE, Chem. Commun. (1968) 1191.
- [7] G. CHIOCCOLA & J. J. DALY, J. chem. Soc. [A] 1968, 1658.
- [8] H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 298, 223 (1959).
- [9] H. BÜRGER, E. BOGUSCH & P. GEYMAYER, Z. anorg. allg. Chem. 349, 124 (1967).
- [10] L. W. BREED, L. W. BUDDE & R. L. ELLIOTT, J. Organometal Chemistry 6, 676 (1966).
- [11] A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL & J. LEICESTER, J. physic. Chemistry 58, 174 (1954).
- [12] L. W. BREED, Inorg. Chemistry 7, 1940 (1968).
- [13] G. S. SMITH & L. E. ALEXANDER, Acta crystallogr. 16, 1015 (1963).
- [14] W. FINK, Helv. 51, 1011 (1968).
- [15] R. P. BUSH & C. A. PEARCE, J. chem. Soc. [A] 1969, 808.
- [16] R. WEST, M. ISHIKAWA & R. E. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. 89, 4072 (1967).
- [17] H. GILMAN & A. H. HAUBEN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 (1944).

229. *Calotropis*-Glykoside, vermutliche Teilstruktur¹⁾Glykoside und Aglykone, 321. Mitteilung²⁾

von F. Brüscheiler, K. Stöckel und T. Reichstein

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

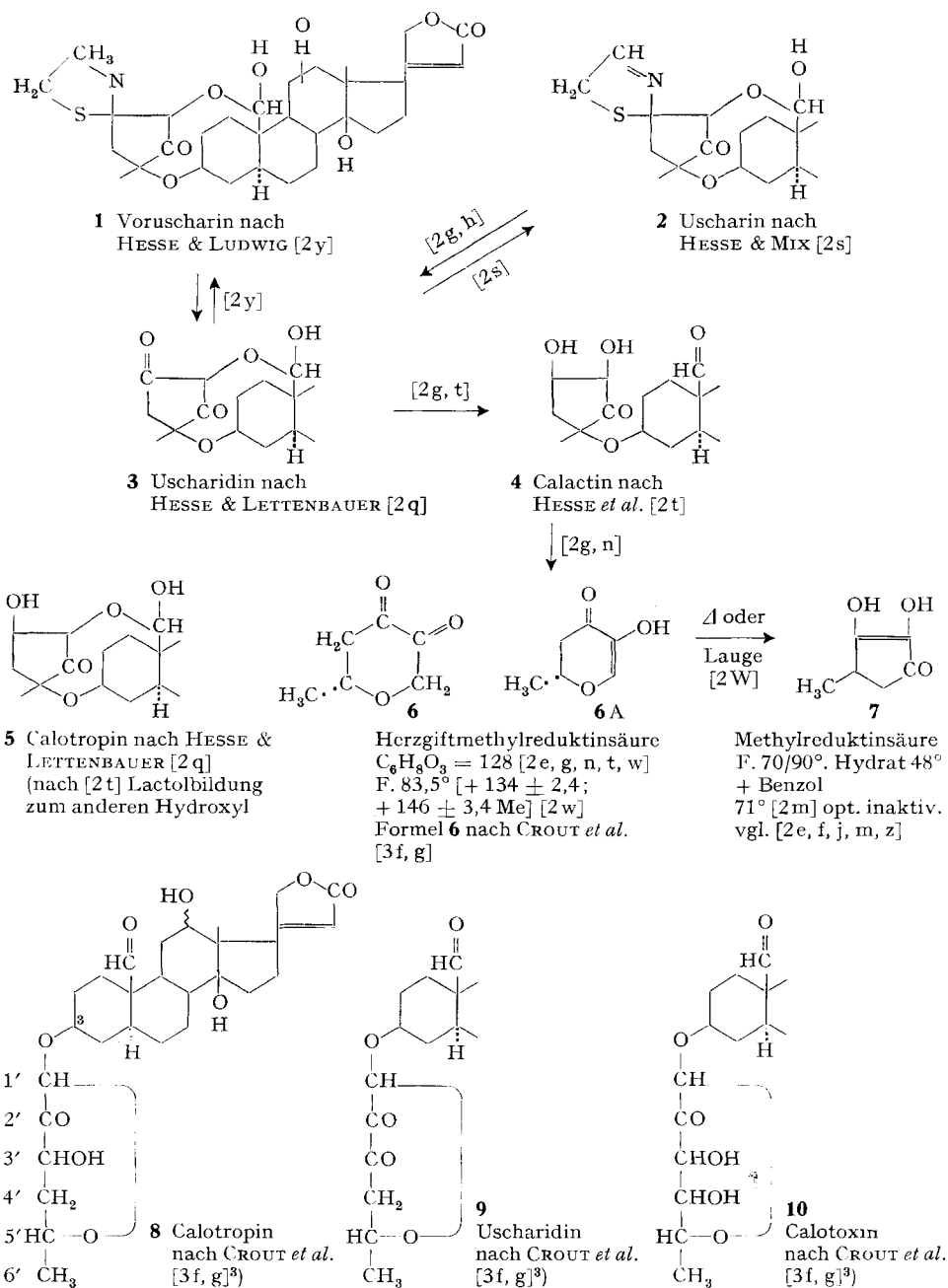
(18. IX. 69)

Summary. Reduction of uscharidin (**19**) with NaBH₄ gave a crystalline product C₂₉H₄₂O₉ which we formulate as β -tetrahydro-uscharidin (**12**), it was characterised as a crystalline tri-O-acetyl-derivative **14**. The same compound **12** was obtained from calactin (**18**) and calotropin (**18A**), thus confirming earlier results of HESSE *et al.* about the close interrelationship of the three compounds. New formulae are suggested for the 7 *Calotropis* glycosides: calactin (**18**), calotropin (**18A**), uscharidin (**19**), calotoxin (**20**), procerosid (**21**), uscharin (**31**), and voruscharin (**32**). These formulae are consistent with the chemical reactions and spectra of the mentioned compounds. They are constructed in analogy to the formula of gomphoside (**11**) advanced by WATSON *et al.* with only an additional oxo group at C-19.

Aus dem Milchsaft von *Calotropis procera* R. BR. haben HESSE *et al.* [2a, b, c, d, e, g, l, p, y] 6 krist. Cardenolide isoliert, die alle dasselbe Aglykon (Calotropagenin) [2g, y] enthalten und sich demnach nur im Zuckeranteil voneinander unterscheiden.

¹⁾ Auszug aus Dissertation F. BRÜSCHEILER, Universität Basel 1968.

²⁾ 320. Mitteilung vgl. [1].



5 von ihnen haben sie die Formeln **1–5** zugeschrieben [2q, s, t, y], Calotoxin müsste nach HESSE *et al.* [2w] im Zuckeranteil noch eine zusätzliche HO-Gruppe tragen. Teilweise gleiche Stoffe haben HASSAL & REYLE [3b] aus den Wurzeln erhalten, während die Samen nach RAJAGOPOLAN *et al.* [4] vor allem Corotoxigenin, Coroglucigenin und deren Glykoside führen. BRÜSCHWEILER *et al.* [1] berichteten über Analyse des Latex und der Blätter, wobei ausser den meisten von HESSE *et al.* [2] erhaltenen Stoffen noch Uzarigenin, Syriogenin und Procerosid isoliert wurden. Teilweise gleiche Stoffe isolierten MITTAL *et al.* [5] aus *Pergularia extensa*, sowie ŠANTAVÝ *et al.* [6] aus *Asclepias curassavica*. CROUT *et al.* [3e, f] haben für Calotropin, Uscharidin und Calotoxin die Formeln **8–10** vorgeschlagen.

Calotropis-Glykoside zeigen auffallende Besonderheiten. Während normale Glykoside von Säuren gespalten werden, aber gegen Alkali weitgehend beständig sind, verhalten sich die *Calotropis*-Glykoside gerade umgekehrt. Auch nach energischer Behandlung mit Säure (Erhitzen mit KILIANI-Mischung [7]), lässt sich kein Zucker nachweisen ([5] und Tab. 1). Bei Behandlung mit Alkali tritt in vielen Fällen [2a, c, g] Abspaltung der Zuckerkomponente ein, die aber meist von Umlagerungen gefolgt oder begleitet ist. Auffallend leicht werden Calotropin und Calactin jedoch pyrolytisch gespalten [2e, g, n]. Beide geben dabei die krist. opt. aktive «Herzgiftmethylreduktinsäure» ($C_6H_8O_3$) [2e, g, n, t, w] und Calotropagenin ($C_{23}H_{32}O_6$). Dasselbe Genin wird auch bei der Pyrolyse von Calotoxin, neben «Oxymethylreduktinsäure» ($C_6H_8O_4$) er-

Tabelle 1. Charakteristische Reaktionen der *Calotropis*-Glykoside

| Stoff | NaJO ₄ -Benzidin [8] auf SiO ₂ ⁵⁾ | Reaktion auf normale Zucker [7] | Osazonprobe auf Methylreduktinsäure [2d] ⁴⁾ | starke Spitzen im MS. bei <i>m/e</i> 128 u. 113 |
|--|--|---------------------------------|--|---|
| Digitoxigenin (zum Vergleich) | — | — | — | — |
| Syriogenin | — | — | — | — |
| Calotropagenin | + | — | — | — |
| Digitoxigenin-β-D-glucosid (zum Vergleich) | + | + | — | — |
| Calactin (18) | + | — | + | + |
| Calotropin (18A) | + | — | + | + |
| Uscharidin (19) | + | — | + | — |
| Calotoxin (20) | + | — | + | 144 u. 129 |
| Procerosid (21) | + | — | + | + |
| Uscharin (31) | — | — | — | — |
| Voruscharin (32) | — | — | — | — |
| β-Tetrahydro-uscharidin (12) | + | — | + | + |
| Gomphosid | + | — | + | + |
| Afrosid | + | — | + | + |

⁴⁾ Nach Einwirkung von Dinitrophenylhydrazin in HCl-Wasser orangerote Fällung, die sich in alkoholischer Lauge tief blau-blauviolett löst.

⁵⁾ Tüpfelprobe auf SiO₂ (Dünnschichtplatte) ist empfindlicher und zuverlässiger als auf Papier, vgl. Exper. Teil.

halten [2c, g, w]. Nach Massenspektrum erleidet auch Procerosid eine analoge Spaltung [1]. Hingegen liefern Uscharidin und Uscharin beim thermischen Zerfall keine solchen Spaltstücke (vgl. Massenspektrum Fig. 10).

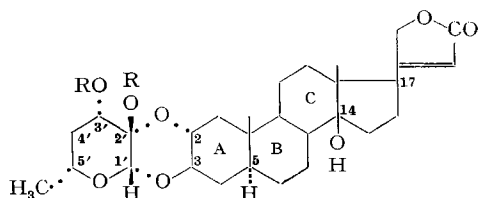
Alle *Calotropis*-Glykoside ausser Voruscharin und Uscharin geben ferner eine positive «Osazonprobe auf Methylreduktinsäure»⁴⁾ nach HESSE *et al.* [2d, bes. S. 74 und 86]; normale Glykoside geben diese Reaktion nicht (vgl. Tab. 1).

Für die «Herzgiftmethylreduktinsäure» schlagen CROUT *et al.* [3f, g] Formel **6** vor. Da sie sauer reagiert und mit FeCl_3 eine blaue Färbung liefert [2w, bes. S. 175], müsste aber die Enolform **6A** vorliegen. Beim Erhitzen, mit Alkali schon in der Kälte, geht sie in die opt. inaktive Methylreduktinsäure **7** über [2w], die auf verschiedenen Wegen auch synthetisch bereitet wurde [2e, f, j, m, z]. Für den Übergang **6** \rightarrow **7** haben CROUT *et al.* [3f, g] einen überzeugenden Mechanismus vorgeschlagen.

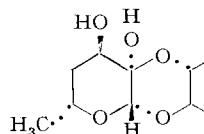
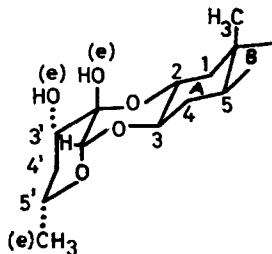
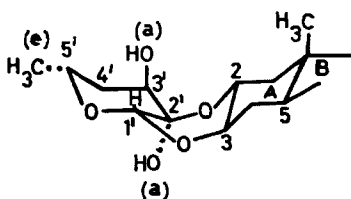
HESSE's Formeln **1–5** können nach CROUT *et al.* [3f, g] nicht richtig sein, aber auch ihre Formeln **8–10** sind mit den Reaktionen und Spektren kaum vereinbar. Sowohl Calactin wie Calotropin enthalten nach ihren UV.-Spektren ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk}} = 217 \text{ nm}$, $\epsilon = \text{ca. } 17000$ und $305\text{--}310 \text{ nm}$, $\epsilon = 35,5$ [5]) ausser dem Butenolidring nur eine Carbonylgruppe, die nach IR.-Spektrum als Aldehydgruppe vorliegt. Lage und Extinktion dieser Absorption sind genau gleich wie beim Calotropagenin. Für das Vorliegen einer zusätzlichen Ketogruppe im Zuckeranteil fehlen Anhaltspunkte. Im Uscharidin ist dagegen die Anwesenheit einer Ketogruppe (aber *nicht* von zwei solchen) mit den Spektren gut verträglich. Für ein frisch gereinigtes Präparat fanden wir $\lambda_{\text{max}}^{\text{Alk}} = 216 \text{ nm}$, $\epsilon = 17300$, und bei 300 nm , $\epsilon = 58,5^6$). Da die *Calotropis*-Glykoside sich nach den Befunden von CURTIS *et al.* [3c, d], sowie CROUT *et al.* [3e] aber doch von 4,6-Didesoxyhexulosen (Osonen) ableiten, dürfte die in den Formeln **8–10** enthaltene 2'-ständige Ketogruppe maskiert sein.

WATSON & WRIGHT [9] sowie COOMBE & WATSON [10] haben aus *Gomphocarpus fruticosus* R. BR. (ganze getrocknete Pflanze) zwei Glykoside, Gomphosid und Afrosid, isoliert, die äusserst ähnliche Reaktionen zeigen wie Calactin, Calotropin und Procerosid (vgl. Tab. 1). Es ist hervorzuheben, dass es sich bei *Gomphocarpus fruticosus* ebenfalls um eine *Asclepiadacee* handelt, und dass ihre Samen, genau wie bei *Calotropis procera*, zwei andere Glykoside enthalten [11, 12], die sich auch vom Corotoxigenin und Coroglaucigenin ableiten [12b], wie die Samenglycoside von *Calotropis procera* [4]. COOMBE & WATSON [10] schlagen für Gomphosid die Formel **11** oder **11A** vor, die von CARMAN *et al.* [13] durch NMR.-Spektren weiter gestützt wird. Über Afrosid sind noch keine abschliessenden Resultate publiziert. Nach dem Massenspektrum des Anhydroafrogenins [14] enthält es keine Aldehydgruppe. Nach WATSON [15] besitzt Afrosid dieselbe Formel wie Gomphosid **11** (od. **11A**) aber mit einer zusätzlichen HO-Gruppe im Aglykon an unbekannter Stelle. Formel **11** (od. **11A**) für Gomphosid ist gut begründet und steht auch mit den UV.- und IR.-Spektren gut im Einklang. Die Struktur des Geninanteils ist kürzlich durch Teilsynthese [17] bewiesen worden. Es ist beachtenswert, dass Gomphosid und Afrosid nicht nur dasselbe auffallende Verhalten bei den Zucker-Reaktionen zeigen wie Calactin und Calotropin (vgl. Tab. 1), sondern dass sie auch im Massenspektrum (vgl. Fig. 15 und 16) dieselben zwei sehr

⁶⁾ Mittel von zwei Werten, aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem BECKMAN DK-2 Spektrophotometer, $c = 10^{-3} \text{ M}$, $d = 10 \text{ mm}$.

**11** (R = H Gomphosid $C_{29}H_{42}O_8$ nach [10, 13]⁷⁾

F. 234–242° [+16,3 in Me] [9a, c]

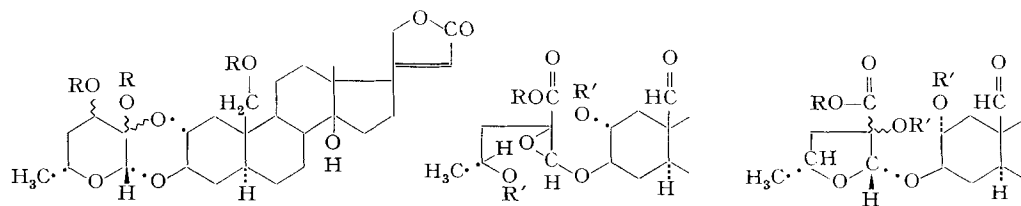
11a (R = Ac $C_{33}H_{48}O_{10}$ F. 252–255° [+32 Chf] [9, 10, 13])**11A** zweite diskutierte Raumformel [10]**11'****11A'**

starken Spitzen bei m/e 128 und 113 zeigen, die wir der «Herzgiftmethylreduktin-säure» **6A** und ihrem um eine CH_3 -Gruppe ärmeren Fragment ($C_5H_5O_3$) zuordnen. Wir glauben daher, dass die *Calotropis*-Glykoside ganz analog gebaut sind wie Gomphosid (**11**) und Afrosid und schlagen für sie die Formeln **18–21** vor, die im folgenden begründet werden.

Direkte Verknüpfung der Calotropis-Glykoside untereinander. Nach HESSE *et al.* [2g, h, y] lassen sich Uscharin (**2**) und Voruscharin (**1**) durch Säuren oder Hg-Salze in Uscharidin (**19**) überführen und aus letzterem wieder teilsynthetisch bereiten [2s, y]. Durch partielle Reduktion von Uscharidin (**19**) wurden ferner Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**) erhalten [2g, t]. Damit waren 5 der 6 von HESSE *et al.* isolierten *Calotropis*-Glykoside direkt miteinander verknüpft. Die partielle Reduktion des Uscharidins wurde allerdings noch zu einer Zeit ausgeführt, als die analytischen Nachweismethoden noch nicht sehr gut ausgearbeitet waren. Wir erwähnen daher hier einen etwas anderen Weg, auf dem wir die Verknüpfung von Uscharidin (**19**) mit Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**) auch erreichen konnten.

Reduktion von Uscharidin (**19**) mit $NaBH_4$ lieferte ein Gemisch, aus dem in schlechter Ausbeute ein krist. Produkt **12** isoliert werden konnte, das wir β -Tetrahydro-uscharidin nennen. Bei milder Acetylierung (Ac_2O in Py, 6 Std. bei 20°) lieferte

⁷⁾ Die D-Konfiguration an 5' ist durch Abbau bewiesen [10], die β -D-Konfiguration an C-1' auf Grund der KLYNE'schen Regel [16] ist vermutet. Da Gomphosid keine Acetonverbindung liefert, wird angenommen, dass die zwei benachbarten HO-Gruppen *trans*-ständig angeordnet sind, was nur die zwei Möglichkeiten **11** und **11A** ergibt, die hier in den Formeln **11'** und **11A'** räumlich dargestellt sind. Bei COOMBE & WATSON [10] ist offenbar aus Versehen in ihren Raumformeln X und XI die Konfiguration an C-1' falsch gezeichnet, ausserdem hat in Formel XI auch C-5' noch verkehrte Konfiguration. Im Text ist beides richtig. Auch die Bruttoformel des Gomphosids (zu **11** passend) muss $C_{29}H_{42}O_8$ lauten, nicht $C_{29}H_{44}O_8$.



12 (R = H) β -Tetrahydro-
uscharidin $C_{29}H_{42}O_9$
F. 234–239° [+ 46,1 Me]⁸⁾

13 Di-O-acetylderivat amorph
[+ 25,1 Chf-Alk-1:4]

14 (R = Ac) $C_{35}H_{48}O_{12}$
F. 275–276°
[+ 45,1 Chf-Alk-1:4]⁸⁾

15 Formel nach CROUT *et al.*
[3e]⁹⁾

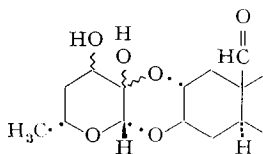
15 A unser Vorschlag

15 A (R = R' = H) = Boraxsäure $C_{29}H_{40}O_{10} + H_2O$ [2q]
F. 167–169° [– 32,2 Chf-Alk-1:4] [2q] = Calactinsäure [3b]
F. 170–173° [– 24 Chf-Me-2:1] [3b]; [– 37 Py] [3e]
F. 169–171° [– 24,8 Chf-Alk-1:4]⁸⁾

16 A (R = CH₃; R' = H) F. 212° [– 20,8 Chf-Alk-1:4] [2q]
216–220° [– 19,2 Chf-Alk-1:4]⁸⁾

17 A (R = CH₃, R' = Ac) F. 145–151° [2q]
139–146° [– 56,8 Chf]⁸⁾

NaBH₄
↑
vgl. [2q] für
Calotropin

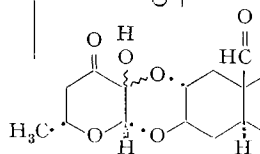


18 Calactin $C_{29}H_{40}O_9$
F. 262° [2e, g]; F. 262–267°
[+ 57,3 Me] [18]

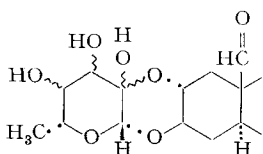
18 A Calotropin (raumisomer)
F. 221° [+ 65,6; 66,8 Me] [2b, g, t]
[+ 65,3 Me] [18]

NaBH₄
↑
vgl. [2q]

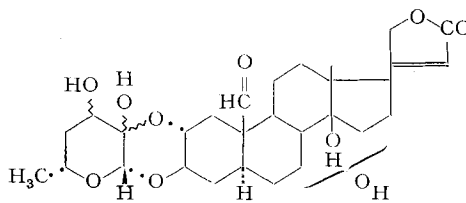
Borax od.
Cu(OAc)₂ [2g]
↑
od.
Al₂O₃ [3b]



19 Uscharidin $C_{29}H_{38}O_9$
F. 215°/303° [+ 34,6 Alk f. Hydrat] [2q]



20 Calotoxin $C_{29}H_{40}O_{10}$
F. 244° Zers. [+ 74 Chf-Me-2:1] [2c, g]
F. 265–271° [+ 66 Chf-Me-2:1] [3b]



21 Procrosid $C_{29}H_{40}O_{10} + H_2O$
F. 215–217° [+ 49,8 Me] [1]

Die Zahlen in langen eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an.

⁸⁾ Exper. Teil dieser Arbeit.

⁹⁾ Nur Zuckeranteil nach CROUT *et al.* [3e] formuliert, Genin nach LARDON *et al.* [17].

es ein nur amorph erhaltenes Di-O-acetylderivat. Nach 6 Tagen bei 35° ging es praktisch vollständig in ein krist. Tri-O-acetylderivat **14** über. HESSE & LETTENBAUER erhielten aus Uscharidin (**19**) in genau gleicher Weise ein α -Tetrahydro-uscharidin, das sie nicht in reiner Form isolierten. Nach milder Acetylierung gewannen sie ein krist. O-Acetylderivat vom Smp. 235–237°; $[\alpha]_D^{18} = -46,7^\circ \pm 1,6^\circ$ in Alk-Chf-(4:1), das sie als α -Tetrahydro-uscharidin-tetraacetat bezeichneten. Wir vermuten, dass es sich um ein Di-O-acetylderivat handelt¹⁰⁾, der Stoff¹¹⁾ zeigte im Dünnschichtchromatogramm (DC.) eine sehr ähnliche Laufstrecke wie **13** und ging bei energischer Acetylierung (6 Tage bei 60°) in ein Produkt (vermutlich ein Tri-O-acetylderivat) über, das wir nur amorph erhalten konnten und das im DC. eine sehr ähnliche Laufstrecke wie **14** zeigte. Um was es sich bei dem Präparat von HESSE & LETTENBAUER gehandelt hat, können wir nicht sagen. Wir vermuten, dass ein Raumisomeres von **13** vorlag. Es ist leicht ersichtlich, dass aus **19** mit NaBH₄ theoretisch vier Raumisomere entstehen könnten. Für die vorliegende Untersuchung ist dies von sekundärer Bedeutung. Wichtig ist, dass wir dasselbe β -Tetrahydro-uscharidin (**12**) und sein Tri-O-acetylderivat (**14**) auf gleichem Wege auch aus Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**) erhielten. Die Ausbeuten waren dabei wesentlich besser. Dieses Resultat war unerwartet. Wir glauben es so deuten zu müssen, dass Calactin (**18**) zunächst in Calotropin (**18A**) umgelagert wird (oder umgekehrt) und dass das beständigere Produkt dann weiter an der Aldehydgruppe zu **12** reduziert wird. In einigen Vorversuchen haben wir auch beobachten können, dass Calactin beim Stehen in Chloroform-Äthylacetat-Methanol sich weitgehend in Calotropin umlagert (nur im PC. und DC. nachgewiesen). Diese Reaktion konnte nicht immer reproduziert werden und wegen Materialmangels mussten weitere Versuche unterbleiben. Die Formeln **18** und **18A** machen eine gegenseitige Umwandlung (Isomerisierung an C-2' oder C-3' oder an beiden Stellen) verständlich. Durch die reduktive Überführung von **18**, **18A** und **19** in dasselbe Produkt **12** ist die nahe Verwandtschaft der 3 Stoffe **18**, **18A** und **19** erneut bewiesen.

*Struktur des β -Tetrahydro-uscharidins (**12**).* Die Formeln **12** und **14** stehen mit den Reaktionen und Spektren im besten Einklang. Nach dem UV.- und IR.-Spektrum (Fig. 1 und 2) enthält β -Tetrahydro-uscharidin (**12**) ausser dem Butenolidring keine Carbonylgruppe. Im NMR.-Spektrum von **14** (Fig. 9) ist kein Signal einer Aldehydgruppe sichtbar, aber drei Signale von Acetylgruppen. Der Zuckerrest muss trotzdem gleichen Bau haben wie in Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**), denn die «Osazonprobe auf Methylreduktinsäure» [2d] ist positiv und im Massenspektrum (Fig. 12) sind die zwei charakteristischen Spitzen bei m/e 128 und 113 sehr deutlich sichtbar. Die maskierte (in **12**, **18** und **18A** als Halbacetal formulierte) Ketogruppe an C-2' muss somit gegen NaBH₄ völlig beständig sein. Überraschenderweise fanden wir, dass sie sogar von überschüssigem LiAlH₄ in siedendem Tetrahydrofuran nicht reduziert wird. Denn nach Behandlung von Calactin (**18**) unter solchen Bedingungen, zeigte das amorphe Reduktionsprodukt zwar keine KEDDE-Reaktion [19] mehr¹²⁾ und im IR.-Spektrum keine Carbonylgruppe, aber die «Osazonprobe auf Methylreduktinsäure» [2d] war

¹⁰⁾ Das Produkt hat vielleicht Kristallwasser enthalten und daher bei der Analyse Werte gegeben, die auf ein Tetra-acetyl-Derivat passten.

¹¹⁾ Wir danken Herrn Prof. G. HESSE, Erlangen, auch hier bestens für die Überlassung einer Probe des Originalpräparates von LETTENBAUER, das wir für die Versuche einsetzen konnten.

¹²⁾ Der Butenolidring war hier erwartungsgemäss reduziert.

immer noch stark positiv. LiAlH_4 hat offenbar die Aldehydgruppe und den Butenolid-ring reduziert, den Zuckerrest aber nicht wesentlich verändert.

Struktur des Aglykons. Eine dem Gomphogenin (**11**) entsprechende Formulierung des Zuckerrestes im Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**) ist nur möglich, wenn Calotropagenin seine zwei sekundären HO-Gruppen in Nachbarstellung trägt, also eine Glykolgruppe enthält. Dagegen sprach die Angabe von HASSAL & REYLE [3b], dass Calotropagenin 56 Std. gegen NaJO_4 beständig sein soll¹³⁾. Diese Angabe muss aber auf einem Irrtum bestehen. Wegen Materialmangels konnten wir sie auf präparativem Wege nicht nachprüfen. Die Kontrolle in der NaJO_4 -Benzidin-Probe [8] auf SiO_2^6), die bei richtiger Ausführung sehr zuverlässig ist, ergab jedoch, dass Calotropagenin dabei eindeutig positive Reaktion zeigte. Wenn man eine sekundäre HO-Gruppe aus biogenetischen Gründen an C-3 β annimmt, so muss die zweite sich somit in 2- oder 4-Stellung befinden. Der Vergleich der molekularen Drehung (Methode von BARTON & KLYNE [20]) von Di-O-acetyl-calotropagenin (**23**) mit 3-O-Acetyl-corotoxigenin, sowie der zwei entsprechenden an der Aldehydgruppe reduzierten Derivate (vgl. Tab. 2) zeigte, dass die zweite Acetoxygruppe einen stark negativen Drehungsbeitrag liefert, was nur mit einer 2 α - oder 4 β -Stellung vereinbar ist¹⁴⁾ (vgl. die Drehungswerte der

Tabelle 2. Molekularer Drehungsbeitrag der zweiten Acetoxygruppe

| Stoff | $[\alpha]_D$ | Lösungsmittel | Lit. | $[\Phi]_D$ |
|---|--------------|--|-------|-----------------------------|
| Di-O-acetyl-calotropagenin (23) $C_{27}H_{36}O_8$ (488,6) | + 8,5° | Alk-Chf-(4:1) | [2 v] | + 41,5° |
| | + 6,6° | Me ⁸⁾ | | + 32,2° |
| | + 3,0° | Chf ⁸⁾ | | + 14,6° |
| 3-O-Acetyl-corotoxigenin $C_{25}H_{34}O_6$ (430,3) | + 31,8° | Me | [23] | + 136,8° |
| | + 16,9° | Chf | [24] | + 81,0° ¹⁵⁾ |
| | + 20,7° | Chf | [25] | |
| Drehungsbeitrag der zweiten Acetoxygruppe | | $\Delta\Phi^{Me} = -105^\circ$ bzw. $\Delta\Phi^{Chf} = -66^\circ$ | | |
| Tri-O-acetyl- <i>al</i> -dihydro-calotropagenin $C_{28}H_{40}O_9$ (532,6) | - 15,8° | Alk-Chf-(3:1) | [2 v] | - 84,0° |
| Di-O-acetyl-coroglaucigenin [23] $C_{27}H_{38}O_7$ (474,3) | + 9,4° | Chf | [25] | + 44,5° |
| Drehungsbeitrag der zweiten Acetoxygruppe: | | | | $\Delta\Phi = -128,5^\circ$ |

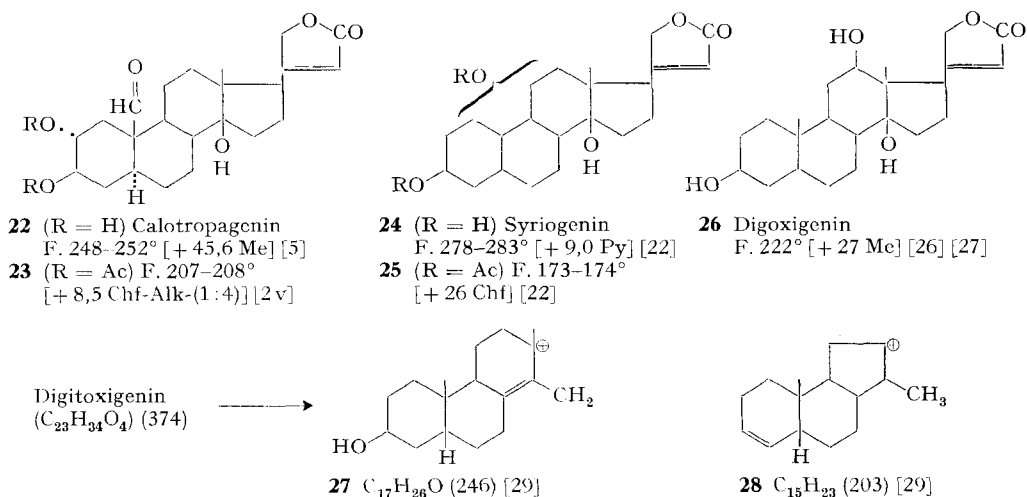
¹³⁾ Eine genaue Angabe über die verwendeten Versuchsbedingungen konnten wir allerdings nicht finden.

¹⁴⁾ Aus den Drehungen von 3 β -Acetoxy-5 α -cholestan und der vier raumisomeren Diacetoxy-5 α -cholestane mit 2 α , 3 β -; 2 β , 3 β -; 3 β , 4 α - und 3 β , 4 β -Konfiguration ergeben sich für die zweite Acetoxygruppe folgende molare Drehungsbeiträge in Chf: $\Delta\Phi_{2\alpha-\text{Ac}} = -188^\circ$; $\Delta\Phi_{2\beta-\text{Ac}} = +129,1^\circ$; $\Delta\Phi_{4\alpha-\text{Ac}} = +97,5^\circ$ und $\Delta\Phi_{4\beta-\text{Ac}} = -89,9^\circ$. Alle vier entsprechenden Dirole gaben in der NaJO_4 -Benzidin-Probe [8] positive Reaktionen (teilweise mit Präparaten der 5 α -Spirostan-Reihe geprüft). Das einzige Isomere, das negativ reagierte, war 22a, 25a, 5 α -Spirostan-3 α , 4 β -diol (Smp. 263–264°) mit di-axialen HO-Gruppen, das wir Herrn Prof. C. DJERASSI, Stanford University, verdanken. Ferner danken wir auch hier Herrn Prof. L. FIESER, Harvard University, für Di-O-acetyl-5 α -cholestan-3 β , 4 α -diol, sowie Herrn Dr. N. L. WENDLER, c/o MERCK SHARP & DOHME, Rahway N.J., für die drei 2 α , 3 α -; 2 β , 3 β - und 2 α , 3 β -Dihydroxy-12-oxo-5 α -isospirostane.

¹⁵⁾ Mittelwert für CHCl_3 .

Cholestan-2,3- und -3,4-diole und analoger Sapogenine bei FIESER & FIESER S. 251, 303 usw. [21] sowie bei V. ČERNÝ zit. nach MASLER *et al.* [22]).

Bevor es gelang, Material zur definitiven Abklärung durch Abbauprodukte zu gewinnen, konnte die Struktur durch Teilsynthese eines bereits von MITTAL *et al.* [5] erhaltenen Abbauproduktes [17], sowie durch Teilsynthese von Tri-O-acetyl-*al*-di-hydro-calotropagenin [25] entsprechend Formel **22** bewiesen werden. Dass dann Di-O-acetyl-calotropagenin wirklich Formel **23** zukommt, dass es sich also nicht von einer 19 → 3 Cyclohalbacetalform ableitet, folgt aus dem NMR.-Spektrum¹⁶⁾ 17), in dem das



Signal der freien Aldehydgruppe noch deutlich sichtbar war. Mit der Abklärung der Struktur des Calotropagenins **22** erhält die Formulierung der *Calotropis*-Glykoside entsprechend unseren Vorschlägen (**18**, **18A**, **19**, **20**, **21**, **31** und **32**) eine grundsätzliche Berichtigung.

In Fig. 14 geben wir noch das Massenspektrum des Calotropagenins (**22**). Vermutlich wegen nicht optimaler Aufnahmebedingungen ist es nicht sehr aufschlussreich. Etwas besser kommen wichtige Spitzen im Massenspektrum des Uscharidins (**19**) (Fig. 10) zum Vorschein (vgl. auch das Spektrum des Calactins (**18**) in Fig. 11). Es lässt sich dabei gut eine Analogie zum Spektrum des Corotoxinigenins (Fig. 4 in [28])¹⁸⁾ feststellen.

Syriogenin (**24**). Dieser Stoff kommt in kleiner Menge auch in *Calotropis procera* vor [1]. MASLER *et al.* [22] hatten vermutet, es könne ein 12 β -Hydroxy-uzarigenin

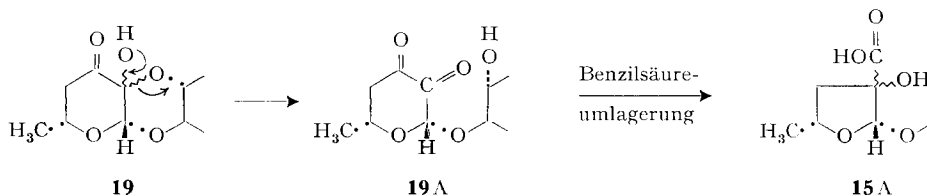
¹⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. H. FUHRER und Herrn A. BORER, Physiklabor der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums und ihre Hilfe bei der Interpretation. Die Messung erfolgte auf einem VARIAN-Spektrographen, Modell HA-100.

¹⁷⁾ Das nicht ganz reine Präparat zeigte in CDCl₃ Signale bei: 0,81 ppm (s; 18-CH₃); 1,98 ppm (s; zwei Acetoxygruppen); 4,78 ppm und 4,83 ppm (mittlere Signale der zwei C(21)-H); 5,82 ppm (s; C(22)-H) und 10,01 ppm (C(19)-H).

¹⁸⁾ Die bei REICHSTEIN *et al.* (Fig. 4 in [28]) nicht gedeutete starke Spitze bei *m/e* 268 könnte einer Retro-DIELS-ALDER-Spaltung und gleichzeitiger Eliminierung von Formaldehyd entsprechen, also 352 (– M – 2H₂O) – C₄H₆ – CH₂O. Eine Bestätigung durch Vermessung liegt aber vorläufig nicht vor.

darstellen. Es würde sich dann nur durch Raumisomerie an C-5 von Digoxigenin (**26**) unterscheiden. Das Massenspektrum (Fig. 6 in [1]) spricht gegen eine solche Formel. Es zeigt bei m/e 244 und 201 sehr deutliche Spitzen, die darauf deuten, dass die zweite sekundäre HO-Gruppe im Syriogenin sich innerhalb der C-Atome 1–11 befinden muss. Digitoxigenin [29] und Uzarigenin [30] zeigen im Massenspektrum deutliche Spitzen bei m/e 246 und 203, die von SPITTELER [29] den Ionen **27** und **28** zugeschrieben wurden. Bei Digitoxigenin- und Uzarigenin-Derivaten, die in 1–11-Stellung eine zusätzliche HO-Gruppe oder Doppelbindung enthalten, rücken diese Spitzen nach 244 und 201 (vgl. z. B. Massenspektrum von Xysmalogenin [31] und von Sarmentogenin, s. Fig. 18). Wir fanden, dass sie im Spektrum des Digoxigenins (**26**) (vgl. Fig. 17) nicht enthalten sind. Da die Konfiguration an C-5 keinen wesentlichen Einfluss auf die Bildung der genannten Ionen **27** und **28** ausübt, halten wir es für äusserst unwahrscheinlich, dass die zweite sekundäre HO-Gruppe im Syriogenin die 12-Stellung einnimmt. Sie muss sich, da Syriogenin auf Grund der negativen NaJO_4 -Benzidin-Reaktion [1] keine Glykolgruppe trägt, an den C-Atomen 1, 6, 7 oder 11 befinden.

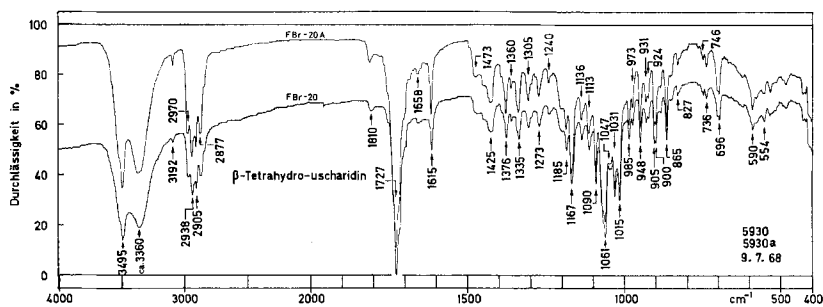
Boraxsäure = *Calactinsäure* (**15** oder **15A**). Der Stoff bildet sich aus Uscharidin (**19**) mit schwachen Alkalien (besonders Borax [2q] oder an Al_2O_3 [3b]). Den Methyl-ester **16** oder **16A** erhält man besonders gut mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Methanol [2q]. Die Säure und ihr Methyl-ester enthalten als Aglykon noch das unveränderte Calotropagenin **22**, das sich aus der Säure sogar besonders gut gewinnen [2q] [3b] lässt. CROUT *et al.* [3e] haben angenommen, dass der Zuckeranteil einen Oxiranring entspr. Formel **15** enthält. Dies ist durchaus möglich, scheint uns aber nicht bewiesen und wir vermuten, dass die Säure die Formel **15A** besitzt, also durch eine normale Benzilsäureumlage-



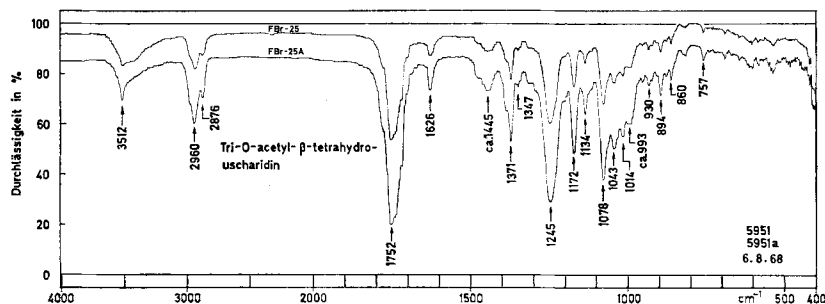
ung aus **19** über die Ketoform **19A** entstanden ist. In den Figuren 4, 5 und 6 sind die IR.-Spektren der Säure, ihres Methyl-esters und dessen Di-O-acetyl-derivates wiedergegeben. In den Figuren 19 und 20 zeigen wir die Massenspektren von **16** und **17** bzw. **16A** und **17A**. Aus diesen Spektren vermögen wir aber nicht zwischen den Formeln **16** und **16A** zu entscheiden.

Thermische Spaltungen. Die thermische Spaltung von Calactin (**18**) und Calotropin (**18A**) [2e, n, w] unter Eliminierung der «Herzgiftmethylreduktinsäure» **6A** benötigt eine Hydroxylgruppe in 3'-Stellung. Uscharidin (**19**) liefert das Fragment **6A** nicht (vgl. Massenspektrum Fig. 10). Dasselbe Fragment **6A** wird auch bei Gomphosid **11**, Afrosid und Procerosid **21** beobachtet (vgl. Massenspektren Fig. 15 und 16 dieser Arbeit, sowie Fig. 4 bei [1]). Auch Calotoxin (**20**) erleidet eine analoge Spaltung, doch entsteht hier «Oxymethylreduktinsäure» ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) ([2h, w], vgl. auch Massenspektrum (Fig. 12 in [18])). Diese Spaltung lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass der Halbacetalring in Calactin (**18**) (bzw. der anderen genannten Stoffe) zuerst ther-

18) Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem BECKMAN UV.-Spektralphotometer Modell DK-2.

Fig. 2. IR-Absorptionsspektrum von β -Tetrahydro-uscharidin (12)

Obere Kurve: Präp. FBr-20 A, Smp. 230–235°, bereitet aus Gemisch von Calactin und Calotropin²⁰, 0,84 mg fest in ca. 300 mg KBr. Untere Kurve: Präp. FBr-20, Smp. 234–237°, bereitet aus reinem Calactin, 0,58 mg fest in ca. 300 mg KBr²⁰). Die Präparate FBr-22, Smp. 230–238°, aus reinem Calotropin und FBr-20 B, Smp. 234–237°, aus reinem Ucharidin gaben genau gleiche IR.-Spektren.

Fig. 3. IR-Absorptionsspektrum von Tri-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (14)

Obere Kurve: Präp. FBr-25, Smp. 275°, bereitet aus Präp. FBr-20, 0,40 mg fest in ca. 300 mg KBr. Untere Kurve: Präp. FBr-25 A, Smp. 273°, bereitet aus FBr-20 B, 0,43 mg fest in ca. 300 mg KBr²⁰)

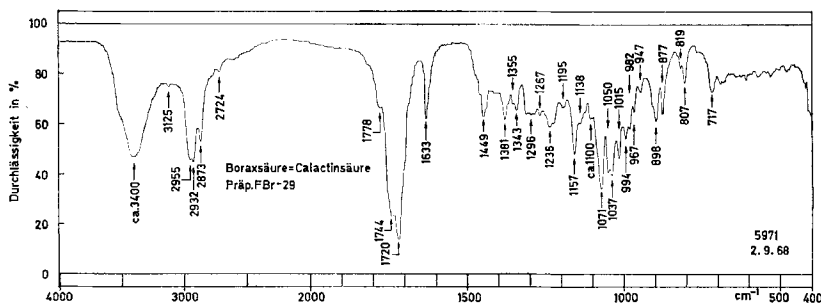


Fig. 4. IR-Absorptionsspektrum von Boraxsäure = Calactinsäure (15 oder 15A)

Präp. FBr-29, Smp. 170–171°, 0,88 mg fest in ca. 300 mg KBr²⁰)

²⁰) Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER-Zweistrahl-Gitter-Spektrometer, Modell 125.

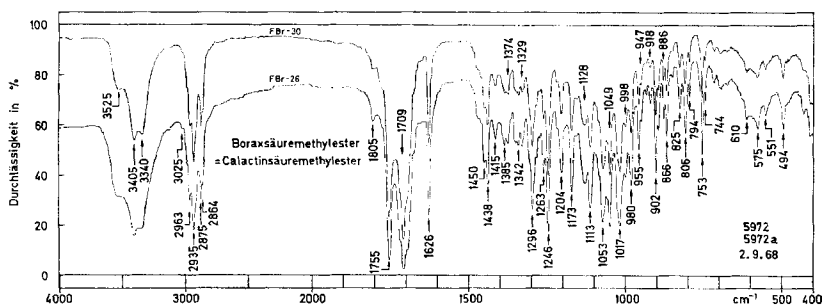


Fig. 5. IR.-Absorptionsspektrum von Boraxsäure-methylester (16 oder 16A)

Obere Kurve: Präp. FBr-30, Smp. 214–219°, bereitet aus freier Säure mit CH_2N_2 , 0,74 mg fest in ca. 300 mg KBr. Untere Kurve: Präp. FBr-26, Smp. 225°, bereitet aus Uscharidin mit $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in Methanol, 0,66 mg fest in ca. 300 mg KBr²⁰⁾

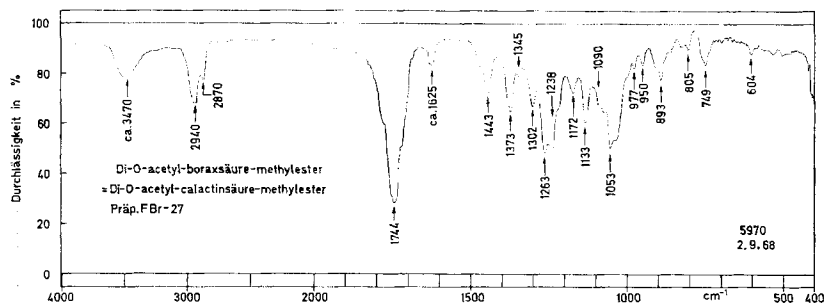


Fig. 6. IR.-Absorptionsspektrum von Di-O-acetyl-boraxsäure-methylester (17 oder 17A)

Präp. FBr-27, Smp. 139–146°, 0,51 mg fest in ca. 300 mg KBr²⁰⁾

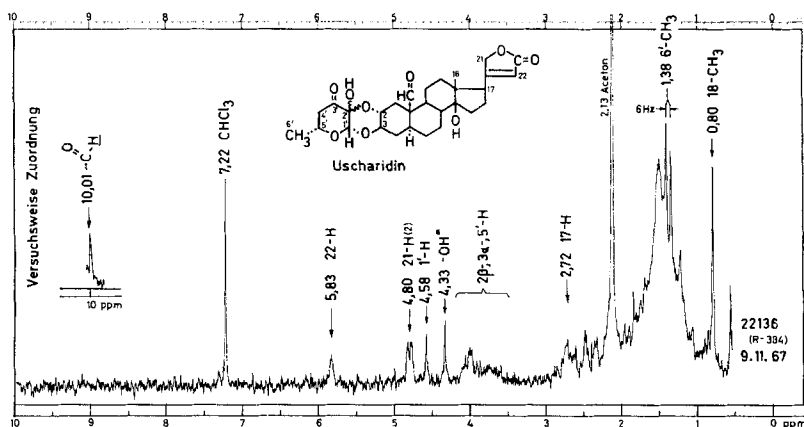
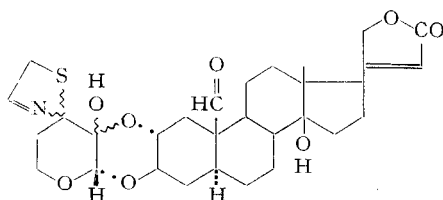
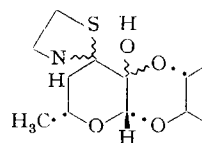


Fig. 7. Protonenresonanzspektrum von Uscharidin (19)

Präp. FBr-7, Smp. 215°/303° in CDCl_3 ²¹⁾ mit versuchsweiser Zuordnung. In Pyridin lagen die wichtigsten Signale wie folgt: 0,88 ppm (s; C(18)– CH_3); 1,36 ppm (d; $J = 6 \text{ Hz}$; C(6')– CH_3); 5,05 ppm event. (s; C(1')–H); 4,99 ppm und 5,13 ppm event. zwei C(21)–H, 6,03 ppm (s; C(22)–H) und 10,11 ppm (s; C(19)–H).



31 Uscharin F. 265° (Zers.)
[+ 29,0 Chf] [2c]



32 Voruscharin F. 165–166°
[– 60,8 Alk] [2y]

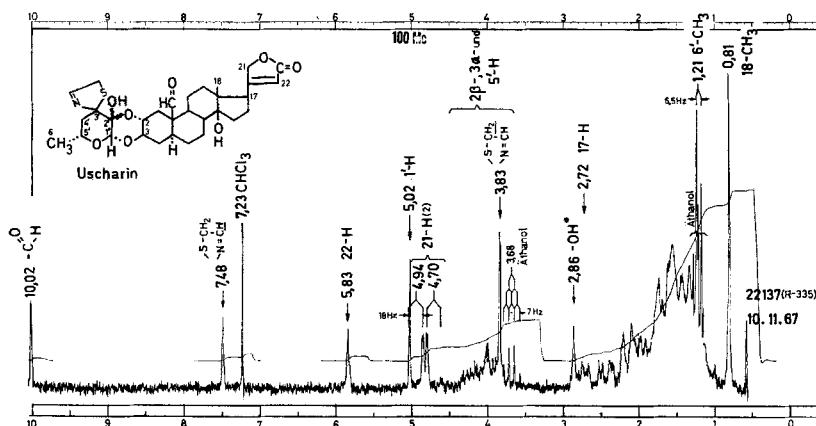


Fig. 8. Protonenresonanzspektrum von Uscharin (**31**)

Präp. FBr-8, Smp. 270–271°, in CDCl_3 ²¹) mit versuchsweiser Zuordnung; enthielt vermutlich $\frac{1}{2}$ Mol. Kristall-Alkohol.

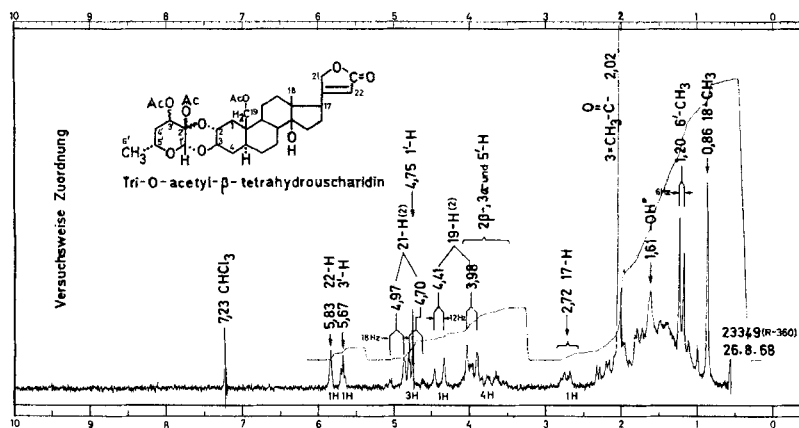


Fig. 9. Protonenresonanzspektrum von Tri-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (**14**)

Präp. FBr-25, Smp. 275°, in CDCl_3 ²¹) mit versuchsweiser Zuordnung

²¹) Wir danken den Herren Dr. H. FUHRER und A. BORER, Physiklaboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums und ihre Hilfe bei der Interpretation. Zur Aufnahme diente ein VARIAN-Spektrograph, Modell HA-100. Die mit –OH bezeichneten Signale verschwanden bei Zugabe von D_2O .

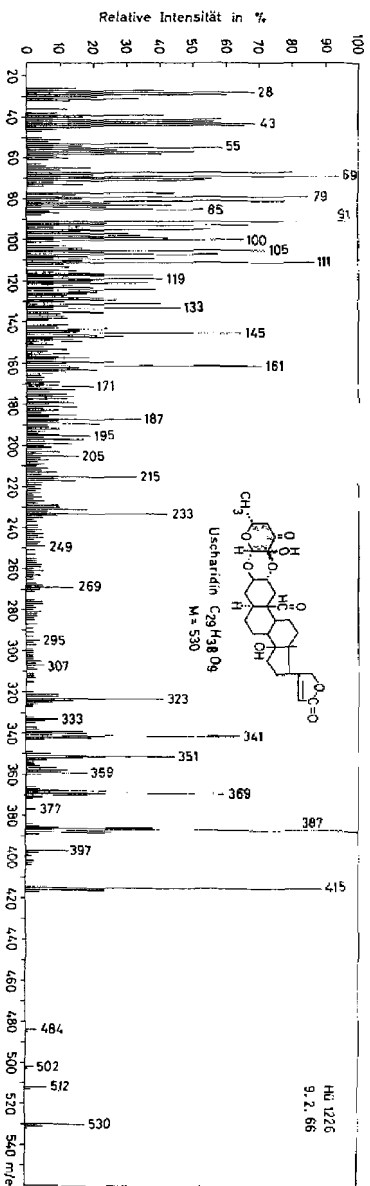
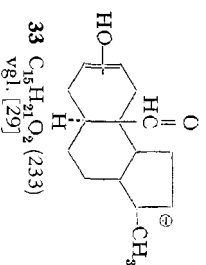


Fig. 10. Massenspektrum von Uscavidin (19), *Smp.* 300–305° (*Zers.*)

Temperatur der Ionenquelle ca. 185°, Tiegeltemperatur ca. 270°²²⁾, Originalpräparat von Hesse *et al.* von uns frisch gereinigt²³⁾ (vgl. 18). Versuchsweise Zuordnung: 530 = *M*; 512 = *M* - H₂O; 502 = *M* - CO; 484 = *M* - H₂O - CO; 415 = wichtiges Bruchstück nicht abgeklärter Struktur; 404 = Genin (C₂₃H₃₂O₆) sehr schwach; 397 = 415 - H₂O; 387 = 415 - CO; 369 = 397 - CO oder 387 - H₂O (*m** gef.: 352; ber.: 351,9); 359 = 415 - 2CO; 351 = 369 - H₂O (*m** gef.: 334; ber.: 333,9); 341 = 415 - H₂O - 2CO; 333 = 415 - 3H₂O - CO; 323 = 415 - 2H₂O - 2CO; 269 = ?; 233 = event. 33; 215 = 33 - H₂O; 205 = 33 - CO; 187 = 33 - H₂O - CO



²²⁾ Wir danken Herrn Dr. H. HÜRZELER, Physikalaboratorium der CIBA AKTIENGESellschaft, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme dieses Spektrums und seine Hilfe bei der Interpretation. Zur Messung diente ein Atlas-Massenspektrometer, Modell CH-4 mit direktem Einlass-System. Die Ionenenergie betrug 70 eV, der Elektronenstrom 35 μ A.

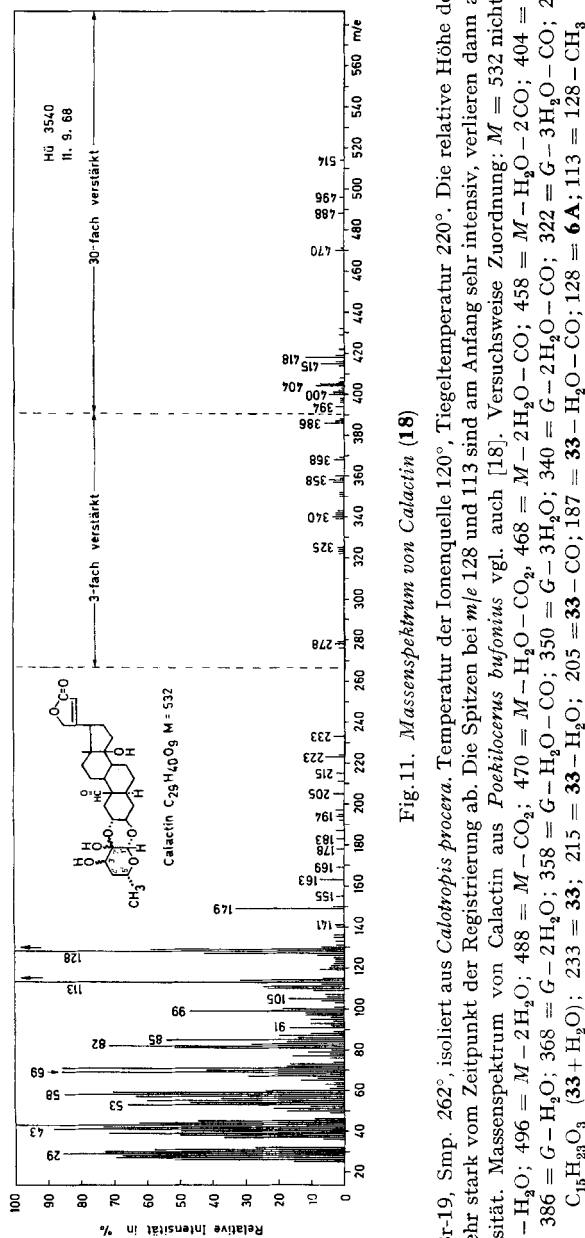
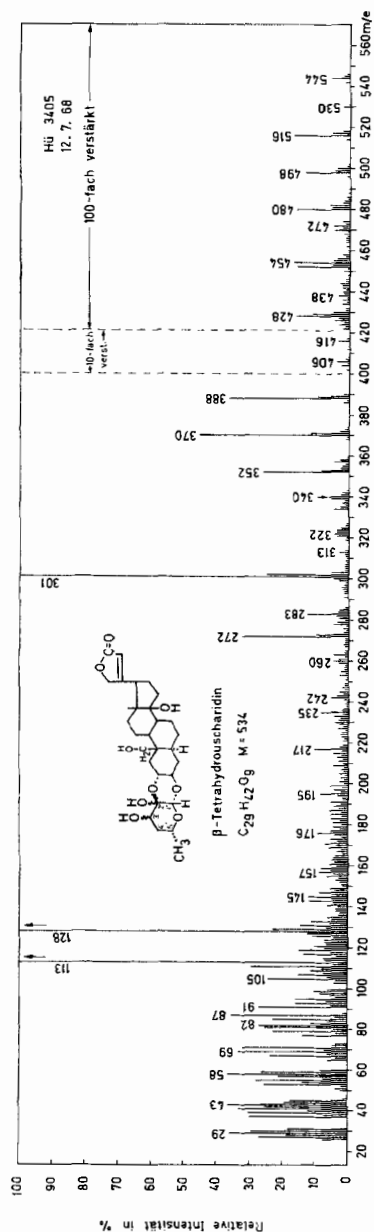


Fig. 11. Massenspektrum von Calactin (18)

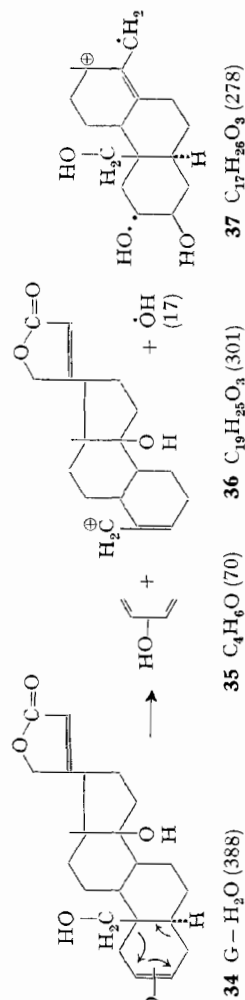
Präp. FB-19, Smp. 262°; isoliert aus *Calotropis procera*. Temperatur der Ionenquelle 120°, Tiegeltemperatur 220°. Die relative Höhe der Spitzen hängen sehr stark vom Zeitpunkt der Registrierung ab. Die Spitzen bei m/e 128 und 113 sind am Anfang sehr intensiv, verlieren dann aber rasch an Intensität. Massenspektrum von Calactin aus *Poeciloceros bufonius* vgl. auch [18]. Versuchsweise Zuordnung: $M = 532$ nicht sichtbar; $514 = M - H_2O$; $496 = M - 2H_2O$; $488 = M - CO_2$; $470 = M - H_2O - CO_2$; $468 = M - H_2O - CO$; $458 = M - H_2O - 2CO$; $404 = G$ (Genin) schwach; $386 = G - H_2O$; $368 = G - 2H_2O$; $358 = G - H_2O - CO$; $350 = G - 3H_2O$; $340 = G - 2H_2O - CO$; $322 = G - 3H_2O - CO$; 251 event. $C_{15}H_{23}O_3$ $[33 + H_2O]$; 233 = **33**; 215 = **33** - H_2O ; 205 = **33** CO; 187 = **33** - $H_2O - CO$; 128 = **6A**; 113 - $128 - CH_3$.

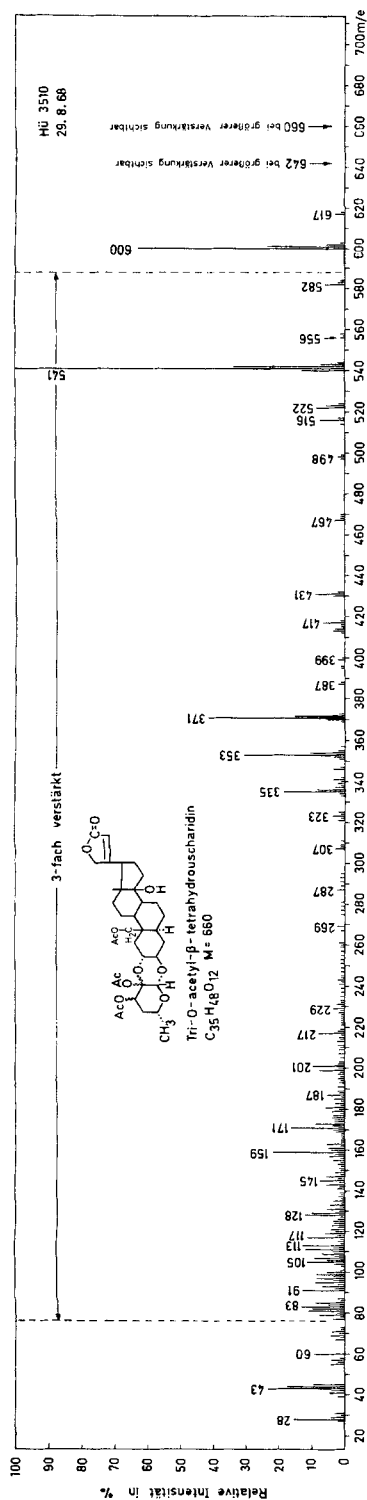
²³⁾ Das von Herrn Prof. G. Hesse als Chloroform-Verbindung erhaltene Originalpräparat, wurde durch Abdampfen mit Me-W im Vakuum vom Chf befreit. Aus Me-W farblose Blättchen, Smp. 210–212°/300–305° (Zers.).

Fig. 12. Massenspektrum von β -Tetrahydro-ascaridin (12)

Präp. FBr-20, Smp. 234–237°. Temperatur der Ionquelle 160°, Tiegeltemperatur ca. 240°²². Versuchsweise Zuordnung: 544 und 530 event. Verunreinigungen der Anlagerungsprodukte. $M = 534$, nicht sichtbar. $516 = M - H_2O$; $498 = M - 2H_2O$; $480 = M - 3H_2O$; $472 = M - H_2O - CO_2$; $470 = M - 2H_2O - CO$; $454 = M - 2H_2O - CO_2$; $452 = M - 3H_2O - CO$; $428 = ?$; $416 = ?$; $406 = G$ (Genin); $388 = G - H_2O$; $370 = G - 2H_2O$; $352 = G - 3H_2O$ (m^* 370–18 gef.: 335; ber.: 334,9); 301 event. **36** ($388 - 87 = 301$; m^* gef.: 233,5; ber.: 233,5); $283 = 36 - H_2O$; 278 event. **37** [29]; $272 = ?$; $260 = 37 - 18$; $242 = 37 - 2H_2O$; 235 event. $C_{15}H_{28}O_2$ (analog **33**); $217 = 235 - H_2O$; $128 = 6A$; $113 = 128 - CH_3$.

Weiteres m^* bei 317




 Fig. 13. Massenspektrum von Tri-O-acetyl- β -tetrahydro-cascaridin (14)

Präp. FBr-25, Smp. 275°. Temperatur der Ionenquelle 140°, Tiegeltemperatur ca. 260°. Versuchswise Zuordnung: M = 660, äusserst schwach; 642 = M - H₂O; 617 = M - CH₃CO; 600 = M - CH₃COOH; 582 = M - H₂O - CH₃COOH; 541 = M - CH₃COOH - CH₃COO. (m* sehr breit, gef.: 488, ber.: 487,9); 540 = M - 2CH₃COOH; 522 = M - 2CH₃COOH - H₂O; 516 = 600 - 84 (m* gef.: 444, ber.: 443,9); 498 = 516 - H₂O; 448 = G (Genin) nicht sichtbar; 431 event. G - HO; 371 = 541 - 170 (C₈H₁₆O₄) (m* gef.: 255, ber.: 254,4); 353 = 371 - H₂O (m* gef.: 336, ber.: 336,0); 335 = 353 - H₂O (m* gef.: 318, ber.: 318)

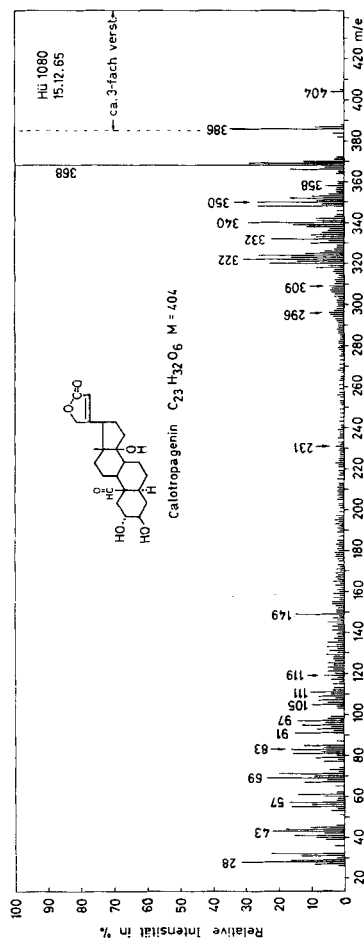


Fig. 14. Massenspektrum von Calotropagenin (22)

Originalpräparat von HESSE *et al.* von uns frisch gereinigt, Smp. 248–252°. Temperatur der Ionenquelle 110°, Tiegeltemperatur ca. 400°. Versuchswise Zuordnung: 404 = M; 386 = M - H₂O; 368 = M - 2H₂O, 350 = M - H₂O - CO; 340 = M - 2H₂O - CO; 332 = M - 4H₂O; 322 = M - 3H₂O - CO

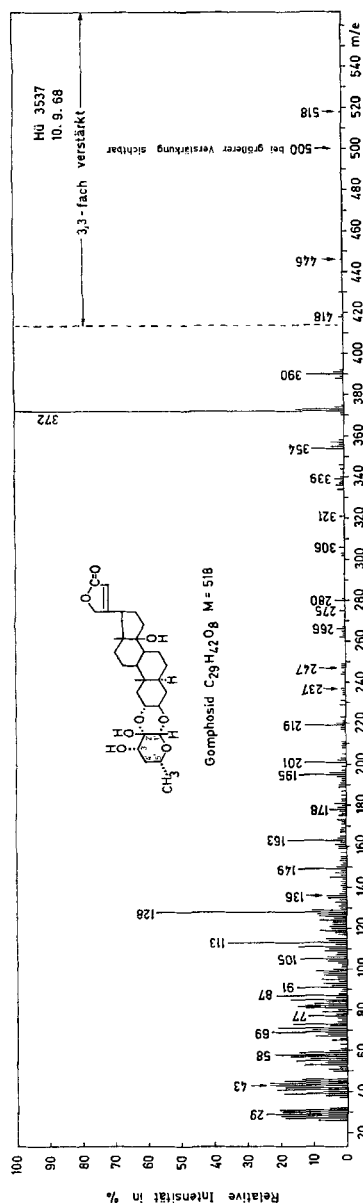
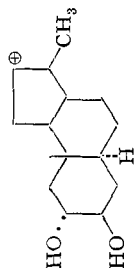
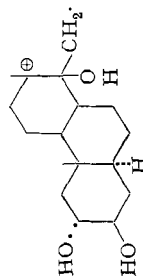
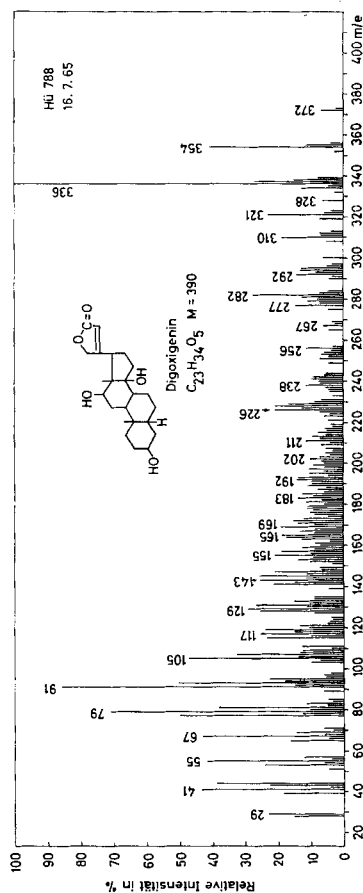
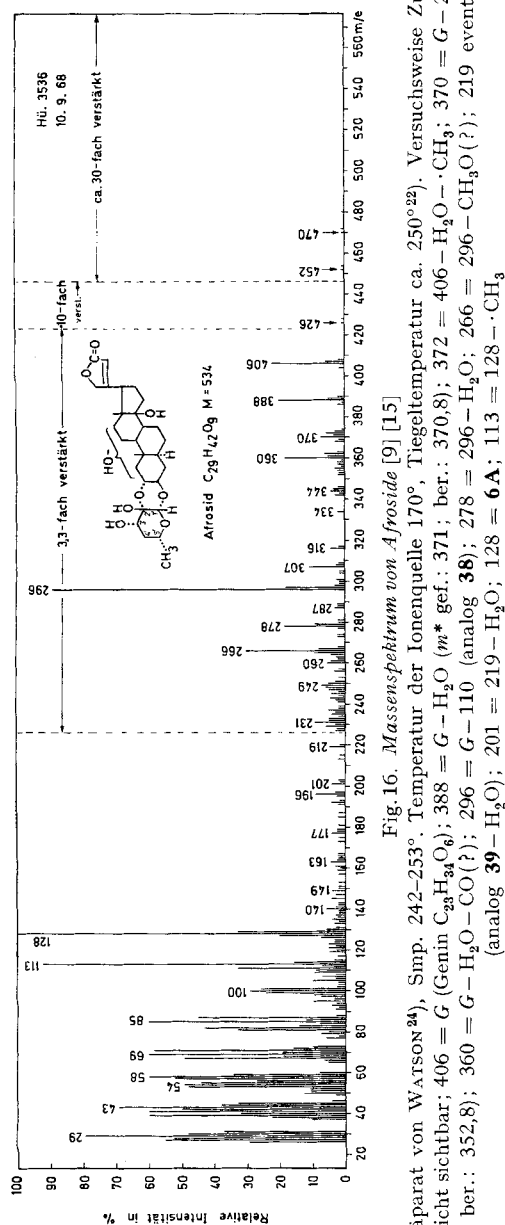


Fig. 15. Massenspektrum von Gomphosid (11) [9] [10] [13]

Originalpräparat von WATSON²⁴⁾, Smp. 232–243°. Temperatur der Ionenquelle 155°, Tiegeltemperatur 270°²²⁾. Versuchsweise Zuordnung: 518 = M ; 500 = $M - H_2O$; 446 = $M - 4H_2O$?; 430 = $M - H_2O - C_4H_8O$ (?); 418 = ?; 390 = G (Genin); 372 = $G - H_2O$ (m^* gef.: 355; ber.: 354,8); 357 = $G - H_2O - CH_3$; 354 = 372 – H_2O (m^* gef.: 337; ber.: 336,9) und $G - 2H_2O$ (m^* gef.: 321,5; ber.: 321,3); 339 = $G - 2H_2O - \cdot CH_3$; 336 = $G - 3H_2O$; 321 = $G - 3H_2O - \cdot CH_3$; 306 = $G - 3H_2O - 2 \cdot CH_3$; 280 = $G - 110$ event. **38**; 262 = $38 - H_2O$; 244 = $38 - 2H_2O$; 237 event. **39** – H_2O ; 201 = **39** – $2H_2O$; 195 = ?; 163 = ?; 128 = **6A**; 113 = 128 – $\cdot CH_3$



²⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. T. R. WATSON, University of Sydney, Pharmacy Department, Sydney, auch hier bestens für das wertvolle Präparat.



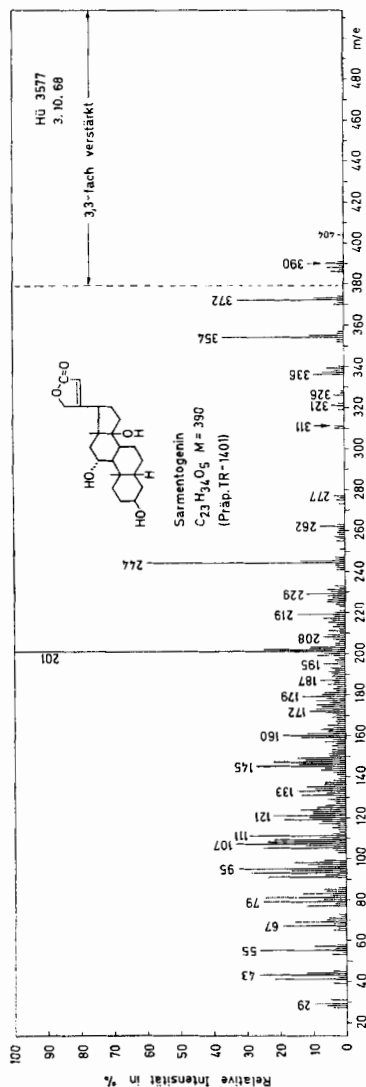
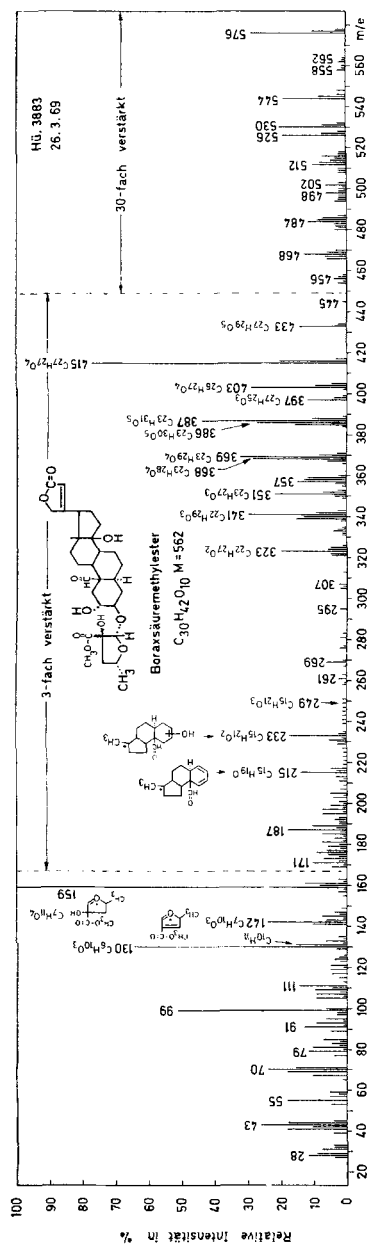
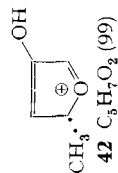
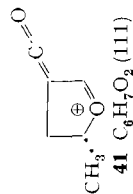
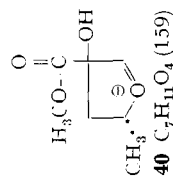


Fig. 18. Massenspektrum von Sarmenogenin

Präp. TR-1401, Smp. 270–272°. Temperatur der Ionenquelle 170°, Tiegeltemperatur ca. 230°²². Versuchsweise Zuordnung: 404 = ?; M = 390; 372 = M – H₂O; 354 = 372 – H₂O (m* gef. 337; ber.: 336,9); 339 = M – 2H₂O – CH₃; 336 = 354 – H₂O (m* gef.: 319,5; ber.: 318,9); 326 = M – 2H₂O – CO; 321 = M – 3H₂O – CH₃; 311 = M – 2H₂O – CO – CH₃; 262 = 372 – C₆H₈O₂ (analog 37 und 38) (m* gef.: 184,5; ber.: 184,5); 244 = 354 – C₆H₈O₂ (m* gef.: 168,5; ber.: 168,2); 229 = 354 – CH₃; 219 = C₁₃H₂₃O (analog 39 – H₂O) [29]; 201 = C₁₃H₂₁ = 219 – H₂O


 Fig. 19. Massenspektrum von Boraxsäure-methylester $C_{30}H_{42}O_{10}$ (562) **15A**

Präp. KST-97, Smp. 216–222°²⁵⁾. Versuchsweise Zuordnung: 576 = M ; 544 = $M - H_2O$; 530 = $M - CH_3OH$ (?); 526 = $544 - H_2O$ (m^* gef.: 509; ber.: 508,6); unmöglich war, event. 562 + CH_2 (Methyltransfer); 502 = $530 - H_2O$; 498 = $530 - CO$; 484 = $502 - H_2O$ oder $512 - CO$; 468 = ?; 433 = $C_{27}H_{36}O_5$ (?); 415 = $433 - H_2O$ (m^* gef.: 398; ber.: 397,8); 403 = $433 - CH_2O$; 397 = $415 - H_2O$ (m^* gef.: 380; ber.: 379,8); 387 = G (Genin, nicht sichtbar) – $\cdot OH$; 386 = $G - H_2O$; 369 = $387 - H_2O$ (m^* gef.: 352; ber.: 351,8); 368 = $G - 2H_2O$; 351 = $369 - H_2O$ (m^* gef.: 333,5; ber.: 333,9); 341 = $369 - CO$; 333 = $351 - H_2O$ (m^* gef.: 316,5; ber.: 315,9); 323 = $341 - H_2O$ (m^* gef.: 306; ber.: 306,0); 233 = $233 - H_2O$; 187 = $215 - CO$; 159 = **40**; 142 = **40** – HO ; 130 = **40** – CHO ; 111 event. **41**; 99 event. **42**



²⁵⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. H. HÜRZELER²²⁾. Die Probe war schwer flüchtig und musste daher hoch geheizt werden ($\sim 310^\circ$).

²⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. H. LICHT, Forschungslaboratorium der SANDOZ AG, Basel, auch hier bestens für eine Aufnahme eines weiteren Massenspektrums auf einem CEC-Massenspektrometer 21-110B und Vermessung aller wichtigen Spitzen durch Aufnahme einer Photoplate und Berechnung durch einen Computer. Die gefundenen Bruttoformeln wurden in obiger Figur direkt eingesetzt.

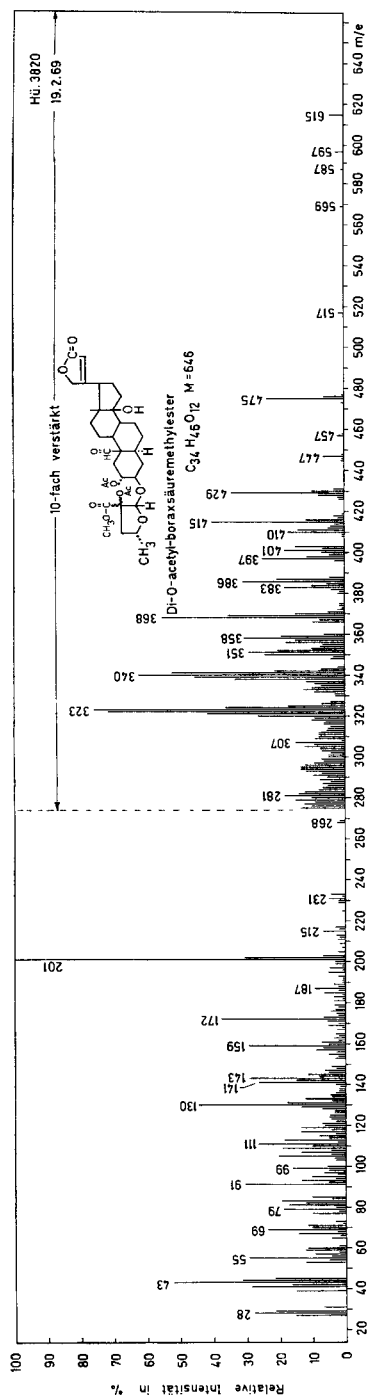
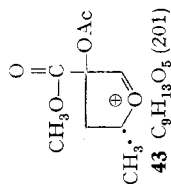


Fig. 20. Massenspektrum von Di-O-acetyl-boraxsäure-methylester $C_{34}H_{46}O_{12}$ (646) **16A**

Präp. FBr-27, Smp. 139–146°²²³). Versuchsweise Zuordnung: $M = 646$, nicht sichtbar; $615 = M - CH_3O$; $597 = 615 - H_2O$; $587 = 615 - CO$; $569 = 615 - 2H_2O$; $475 = ?$; $457 = 475 - H_2O$; $447 = G$ (Genin) + 1 (?) oder $475 - CO$; $429 = 447 - H_2O$ oder $457 - CO$; $415 = 457 - C_2H_5O$; $397 = 415 - H_2O$ oder $457 - CH_3COOH$; $387 = 415 - CO$ oder $G - C_2H_5O_2$; $386 = G - CH_3COOH$; $369 = 429 - CH_3COOH$; $368 = 386 - H_2O$; $358 = 386 - CO$; $351 = 369 - H_2O$; $340 = 358 - H_2O$; $323 = 351 - CO$; $269 = ?$; 233 event. **33**; $215 = 233 - H_2O$; $201 = 43$; $187 = 215 - CO$; $172 = 187 - CH_3$; $159 = 43 - C_2H_5O$ (Keten) = **40**; $141 = 43 - 60$ oder $159 - H_2O$; $130 = 40 - CHO$; $111 = 41$, $99 = 42$



(19) ableiten, indem eine Carbonylgruppe durch einen Thiazolinring ersetzt ist. Die Autoren nehmen dabei an, dass es die freie Ketogruppe des Zuckeranteils ist, die an der Bildung dieses Thiazolinringes beteiligt ist. Wir konnten dies bestätigen. Im NMR.-Spektrum des Uscharins (Fig. 8) ist ein deutliches Signal der freien Aldehydgruppe sichtbar. Dies spricht dafür, dass Uscharin die Formel **31** (S. 2289) besitzt.

Voruscharin. Dieser Stoff besitzt nach HESSE & LUDWIG [2y] die Bruttoformel $C_{31}H_{43}NO_8S$ und leitet sich ebenfalls vom Uscharidin ab, enthält aber statt eines Thiazolin- einen Thiazolidinring. Wegen Materialmangels konnten wir kein NMR.-Spektrum aufnehmen. Da der Stoff sich aber in analoger Weise wie **31** aus Uscharidin (19) synthetisieren liess [2y], dürfte ihm Formel **32** (S. 2289) zukommen.

Procerosid (21). Seine Struktur ist nur teilweise abgeklärt (vgl. Diskussion bei [1]). Nach dem Massenspektrum (Fig. 4 in [1]) enthält es den gleichen Zucker wie **18** und **18A**. Die zusätzliche HO-Gruppe muss sich somit im Aglykon befinden, dem wir daher die Bruttoformel $C_{23}H_{32}O_7$ zuschreiben. Dieses Aglykon ist somit isomer mit Antiarigenin [31] und Nigrescigenin [32]. Im Massenspektrum des Procerosids finden sich Spitzen bei m/e 233, 215 und 187. Falls diese richtig gedeutet sind (vgl. Formel **11** bei Fig. 4 in [1]), so kann die zusätzliche HO-Gruppe nicht an den Ringen A und B und auch nicht an C-11 haften. Das weitere Fragment mit m/e 310 würde, falls es richtig gedeutet ist (vgl. Formel **10** in [1]), sehr stark dafür sprechen, dass die fragliche HO-Gruppe sich an C-15 befindet. Wir hoffen, dies durch ein hochauflösendes Massenspektrum und auf anderem Wege noch abklären zu können. – Eine 15 β -ständige HO-Gruppe (analog wie bei Alloglaucotoxigenin [33]) wäre auch gut mit dem NMR.-Spektrum von **21** (Fig. 7 in [1]) verträglich.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit, sowie dem BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT in Bern für einen Beitrag zur Beschaffung des Pflanzenmaterials. Der eine von uns (F.Br.) dankt ferner dem STIPENDIENFONDS ZUR UNTERSTÜTZUNG VON DOKTORANDEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Ferner danken wir Herrn Prof. G. HESSE, Erlangen, sowie Herrn Prof. T. R. WATSON, Sydney, auch hier bestens für die wertvollen Präparate.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Abkürzungen vgl. vorstehende Mitt. [1].

1. *Benzidin-Perjodat-Reaktion* [8] an SiO_2^5). 4 g Kieselgel G («MERCK») wurden in 4 ml W und 4 ml Me aufgeschlämmt; die Suspension wurde auf kleine Glasplatten (Objektträger) aufgetragen, $\frac{1}{2}$ Std. an der Luft, dann $\frac{1}{2}$ Std. bei 150° im Ofen getrocknet und über $CaCl_2$ aufbewahrt. Die Schichtdicke betrug ca. 0,2 mm.

Reagens 1: 6,4 g (0,03 Mol) $NaJO_4$ in 750 ml W u. 250 ml *t*-Butanol; *Reagens 2*: a) 5,5 g (0,03 Mol) Benzidin in 500 ml *t*-Butanol. b) 48 g (0,6 Mol) NH_4NO_3 in 500 ml W.

Ausführung. 0,1 mg Substanz, in möglichst wenig Me gelöst, werden mit Kapillarpipette auf die SiO_2 -Platte (event. in kleinen Portionen nacheinander) so aufgetragen, dass ein Fleck von maximal 4 mm Durchmesser entsteht. Nach kurzem Trocknen an der Luft wird leicht mit Reagens 1 besprüht und anschliessend 5 Min. an der Luft²⁷⁾ liegen gelassen. Hierauf wird mit Reagens 2 (frisch aus a) und b) gemischt) mit etwa gleicher Intensität gesprüht. Zweckmässig daneben positive und negative Kontrolle mit 2 α , 3 β -Dihydroxycholestan und Cholesterol. Bei positiver Reaktion

²⁷⁾ Um auch langsam reagierende Dirole zu erfassen, kann nach dem Sprühen mit Reagens 1 ca. 1 Std. in feuchter Kammer (Luft gesättigt mit Wasser-*t*-Butanol-(3:1)) stehengelassen werden. Für Calotropagenin und seine Derivate war dies unnötig.

bleibt der Fleck völlig weiss auf dunklem Grund. Auch 0,05 mg Calotropagenin usw. zeigten völlig eindeutige Reaktion.

2. β -Tetrahydro-uscharidin (12) und Derivate.

β -Tetrahydro-uscharidin (12). – a) *Präp. FBr-20 A aus Gemisch von Calactin (18) und Calotropin (18A)*. 118 mg krist. Gemisch von Calactin und Calotropin vom Smp. 235–238° aus *Pergularia extensa* [5] wurden in 12 ml 80-proz. Alk bei 0° mit 118 mg NaBH₄ in 12 ml 80-proz. Alk versetzt, durch vorsichtigen Zusatz von wenig AcOH auf pH = ca. 8 gebracht und 5 Std. bei 0° stehengelassen. Dann wurde mit verdünnter H₂SO₄ auf pH = 5 gebracht, im Vakuum bei 20° vom Me befreit und so oft mit Me versetzt und dieses im Vakuum wieder abgedampft, bis die Probe auf Bor mit Kurkuma-Papier negativ war. Dann wurde die wässrige Lösung mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die wie üblich mit W, KHCO₃-Lösung und W gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 112 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae 47 mg reines Präp. FBr-20 A in farblosen Blättchen, Smp. 230–235°; aus Me auch Nadeln, Smp. 246–252°, $[\alpha]_D^{20} = +45,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,27$ in Me) für beide Formen gleich. UV-, IR.- und Massen-Spektrum vgl. Fig. 1, 2 und 12.

C₂₉H₄₂O₉ (534,6) Ber. C 65,15 H 7,92% Gef. C 65,27 H 7,72%

b) *Präp. FBr-20 aus reinem Calactin (18)*. 30,2 mg Calactin wurden wie oben reduziert. Das Rohprodukt (30,2 mg) wurde an SiO₂ gereinigt. Die mit Chf-Me-(9:1) eluierten Anteile gaben aus Me-Ae 13,7 mg reines Präp. FBr-20 in farblosen Blättchen, Smp. 234–248°, nach Misch-Smp., DC., PC. und IR.-Spektrum identisch mit Präp. FBr-20 A.

c) *Präp. FBr-22 aus reinem Calotropin (18A)*. 7,8 mg reines Calotropin wurden wie oben reduziert. Das Rohprodukt (6,9 mg) wurde an SiO₂ gereinigt und gab zuerst aus Chf-Me-Ae 1,2 mg feine Nadeln, Smp. 230–238°, aus Me-Ae Blättchen vom gleichen Smp. Nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit Präp. FBr-20 A.

d) *Präp. FBr-20 B aus Uscharidin (19)*. 104 mg reines Uscharidin wurden wie oben reduziert. Das amorphe Rohprodukt wurde an 60 g SiO₂ mit Chf-iPr-(7:3) nach DUNCAN [34] chromatographiert. Die nach DC. einheitlichen Anteile gaben aus Me-Ae 7,8 mg Rohkristalle, nach Umkristallisieren 6,1 mg reines Präp. FBr-20 in farblosen Blättchen, Smp. 234–237°, $[\alpha]_D^{20} = +46,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,6$ in Me). Nach Misch-Smp. DC., PC. und IR.-Spektrum identisch mit Präp. FBr-20 A.

Di-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (13). 13 mg krist. β -Tetrahydro-uscharidin (12), Präp. FBr-20 A vom Smp. 230–235°, wurden in 1 ml abs. Py und 0,8 ml Ac₂O 6 Std. bei 20° stehengelassen; die Reaktion war dann nach PC. praktisch beendet und es waren erst Spuren des Tri-O-acetylderivates 14 entstanden. Die übliche Aufarbeitung gab ca. 13 mg neutrales Rohprodukt, das an 8 g SiO₂ nach DUNCAN [34] mit Eg-Cy-(3:1) chromatographiert wurde. Erhalten wurden 9 mg Präp. KST-96 als amorphes Glas, $[\alpha]_D^{24} = +25,1^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,738$ in Chf-Alk-(1:4)), das nach DC. (Fig. 21) und PC. (Fig. 22) einheitlich war.

Tri-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (14). – a) *Präp. FBr-25 A aus Präp. FBr-20 B*. 5,5 mg β -Tetrahydro-uscharidin (12) (Präp. FBr-20 B) wurden in 0,2 ml abs. Py und 0,16 ml (Ac)₂O 6 Tage bei 35° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 6,7 mg Rohprodukt. Aus Me-Ae 3,6 mg farblose Nadeln, Smp. 273–275° (Zers.); $[\alpha]_D^{22} = +45,1^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,33$ in Chf-Alk-(1:4)).

C₃₅H₄₈O₁₂ (660,73) Ber. C 63,62 H 7,32% Gef. C 63,45 H 7,40%

b) *Präp. FBr-25 aus Präp. FBr-20 bereitet*, zeigte Smp. 274–276°, $[\alpha]_D^{20} = +46,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,391$ in Chf-Alk-(1:4)). $\lambda_{\max} = 215,5$ nm; log $\epsilon = 4,20$. IR-, NMR.- und Massen-Spektrum vgl. die Fig. 3, 9 und 13.

c) *Präp. FBr-25 C aus Präp. FBr-20 A* zeigte Smp. 275–276°.

d) *Präp. FBr-25 B aus Präp. FBr-22* zeigte Smp. 275°.

Die Präparate a, c und d waren nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit Präp. b. Bei Präp. a wurde auch das IR.-Spektrum noch aufgenommen und als identisch mit dem von b befunden.

Vergleich mit dem « α -Tetrahydro-uscharidin-tetra-acetat» von HESSE & LETTENBAUER (Originalpräparat H & L) [2q, bespr. S.151]. Der Stoff zeigt nach Lit. Smp. 235–238° und $[\alpha]_D^{18} = -46,7^\circ \pm 1,6^\circ$ in Alk-Chf-(4:1), also im Unterschied zu unserem Di-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (13) eine stark negative Drehung, was wir bestätigen können. Wir fanden $[\alpha]_D^{25} = -42,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c =$

0,418 in Alk-Chf-(4:1)). Im DC. (Fig. 21) zeigten beide Präparate (H & L sowie KST-96) praktisch gleiche Laufstrecken, liessen sich aber im PC. (Fig. 22) unterscheiden.

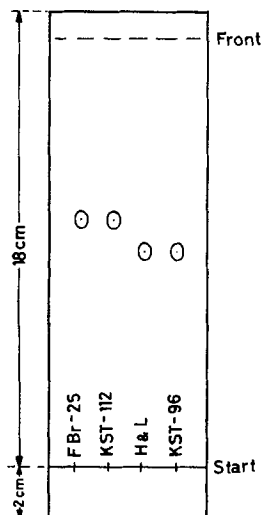


Fig. 21. Dünnschichtchromatogramm (DC.)
Kieselgel G (MERCK) Eg-Cy-(4:1) ca. 40 Min.

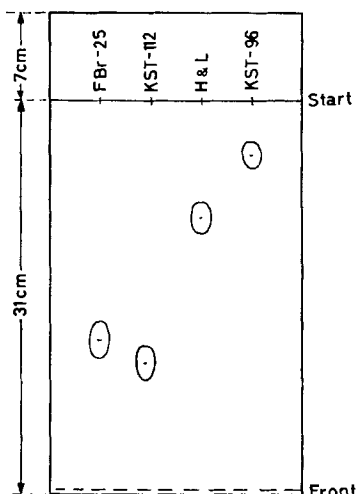


Fig. 22. Papierchromatogramm (PC.)
Thf-Be-Cy-(1:2:3)/Fmd (33%)

DC. aufsteigend, PC. absteigend auf WHATMAN-Papier Nr. 1, imprägniert mit 33% Formamid. FBr-25 = Tri-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (**14**); KST-112 = Originalpräparat « α -Tetrahydro-uscharidin-tetra-acetat» von HESSE & LETTENBAUER, energisch nachacetyliert; H & L = krist. Originalpräparat von « α -Tetrahydro-uscharidin-tetra-acetat» von HESSE & LETTENBAUER, KST-96 = Di-O-acetyl- β -tetrahydro-uscharidin (**13**), amorph

Acetylierung des « α -Tetrahydro-uscharidins» von HESSE & LETTENBAUER. 3 mg des Originalpräparates wurden in 0,5 ml abs. Py und 0,4 ml Ac_2O 6 Tage auf 60° erhitzt²⁸⁾, worauf die Umsetzung vollständig war. Die übliche Aufarbeitung gab 3 mg amorphes Rohprodukt, das im DC. (Fig. 21) und im PC. (Fig. 22) nur einen Fleck gab. $[\alpha]_D^{23} = -21,8^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,303$ in Chf).

3. Boraxsäure (**15A**) und Derivate.

*Boraxsäure = Calactinsäure (**15A**).* – a) Nach HESSE & LETTENBAUER [2q]. 35 mg Uscharidin (**19**) wurden mit 80 mg Borax in 3 ml W nach Vorschrift [2q] 90 Min. auf 100° erhitzt. Nach Aufarbeitung aus Chf-Alk 3,8 mg Präp. FBr-28 in feinen Nadeln, Smp. $169\text{--}171^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -23,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,27$ in Chf-Alk-(1:4)).

b) Nach CROUT *et al.* [3e]. 20 mg Uscharidin (**19**) wurden nach Vorschrift in CHCl_3 auf 1 g Al_2O_3 bei 0° 24 Std. stehengelassen. Eluierung mit Chf- und Chf-Me-(1:1) gab 9,2 mg KEDDE-negatives Material. Hierauf wurden mit W-AcOH-(99:1) 6,4 mg KEDDE-positive Säure eluiert. Es wurde in Chf-Me-(8:1) aufgenommen, von unlöslichem KEDDE-negativem Material abfiltriert. Die eingedampfte Lösung gab aus Chf-Alk 3,1 mg Präp. FBr-29 in farblosen feinen Nadeln, Smp. $170\text{--}171^\circ$, $[\alpha]_D^{22} = -24,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,32$ in Chf-Alk-(1:4)). Nach Misch-Smp., DC., PC. und IR.-Spektrum (Fig. 4) identisch mit Präp. FBr-28.

*Boraxsäure-methylester = Calactinsäure-methylester (**16A**).* – a) Präp. FBr-31 aus Präp. FBr-28. 2,5 mg Boraxsäure (Präp. FBr-28) wurden in wenig Me gelöst, bei 0° mit überschüssiger ätherischer CH_2H_2 -Lösung versetzt und 5 Min. stehengelassen [2q, 3e]. Nach Eindampfen im Vakuum aus Me-Ae 1 mg farblose Prismen, Smp. $216\text{--}220^\circ$.

²⁸⁾ Eine Vorprobe zeigte, dass dieses Präparat schwerer acetylierbar ist als **13**, denn nach 8 Tagen bei 35° war fast alles noch unverändert.

b) *Präp. FBr-30 aus Präp. FBr-29*. 3,5 mg Boraxsäure Präp. FBr-29 wurden analog umgesetzt und gaben 1 mg farblose Prismen, Smp. 214–219°, $[\alpha]_D^{24} = -19,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,19$ in Chf-Alk-(1:4)). IR.-Spektrum vgl. Fig. 5. Nach Misch-Smp., DC. und PC. identisch mit Präp. FBr-31.

c) *Präp. KST-97 (= FBr-26) direkt aus Ucharidin (19)*. 66 mg Ucharidin wurden mit 132 mg $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ in 0,66 ml W und 6,6 ml $\text{Me}^3/4$ Std. unter Rückfluss gekocht [2q]. Die Aufarbeitung gab 50 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae-Hexan 4,2 mg Präp. FBr-27 in farblosen Blättchen, Smp. 220–222°, $[\alpha]_D^{22} = -18,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,42$ in Chf-Alk-(1:4)). Nach Misch-Smp., DC., PC. und IR.-Spektrum identisch mit den Präparaten a) und b). Das Präparat war frei von $\text{N}^{29)}$ und $\text{S}^{30)}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ (562,64) Ber. C 64,04 H 7,52% Gef. C 63,76 H 7,59%

Di-O-acetyl-boraxsäure-methylester (17A). 7 mg Boraxsäure-methylester (16A) wurden in 0,3 ml abs. Py und 0,24 ml $(\text{Ac})_2\text{O}$ 36 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 8 mg neutrales Rohprodukt. Aus Me-Ae-Hexan 4,2 mg Präp. FBr-27 in farblosen Blättchen, Smp. 139 bis 146°, $[\alpha]_D^{24} = -56,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,344$ in Chf), IR.-Spektrum vgl. Fig. 6, Massenspektrum vgl. Fig. 20.

Die Mikroanalysen wurden, wo nicht anders erwähnt, von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. BRÜSCHWEILER, W. STÖCKLIN, K. STÖCKEL & T. REICHSTEIN, *Helv.* 52, 2086 (1969).
- [2a] G. HESSE & R. REICHENEDER, *Liebigs Ann. Chem.* 526, 252 (1936).
- [2b] G. HESSE, *Sitzungsber. Ges. zur Förd. d. ges. Naturwiss. Marburg* 73, 3 (1938).
- [2c] G. HESSE, F. REICHENEDER & H. EYSENACH, *Liebigs Ann. Chem.* 537, 67 (1939).
- [2d] G. HESSE, H. EILBRACHT & F. REICHENEDER, *Liebigs Ann. Chem.* 546, 233 (1941).
- [2e] G. HESSE, *Angew. Chem.* 61, 339 (1949).
- [2f] G. HESSE & K. W. F. BÖCKMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 563, 37 (1949).
- [2g] G. HESSE, L. J. HEUSER, E. HÜTZ & R. REICHENEDER, *Liebigs Ann. Chem.* 566, 130 (1950).
- [2h] G. HESSE & H. W. GAMPP, *Chem. Ber.* 85, 933 (1952).
- [2i] G. HESSE & K. BREIG, *Liebigs Ann. Chem.* 592, 120 (1955).
- [2k] G. HESSE, G. KREHBIEL & F. RÄMICH, *Liebigs Ann. Chem.* 592, 137 (1955).
- [2l] G. HESSE, *Naturwiss. Rundschau* 9, 227 (1956).
- [2m] G. HESSE, F. EXNER & H. HERTEL, *Liebigs Ann. Chem.* 609, 57 (1957).
- [2n] G. HESSE & H. HERTEL, *Angew. Chem.* 69, 61 (1957).
- [2o] W. GEIGER, G. HESSE, G. LETTENBAUER & H. SCHILDKNECHT, *Naturwiss.* 44, 328 (1957).
- [2p] G. HESSE & G. LETTENBAUER, *Angew. Chem.* 69, 392 (1957).
- [2q] G. HESSE & G. LETTENBAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 623, 142 (1959).
- [2r] G. LETTENBAUER & A. ZAMAN, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 140 (1959).
- [2s] G. HESSE & K. MIX, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 146 (1959).
- [2t] G. HESSE, H. FASOLD & W. GEIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 157 (1959).
- [2u] G. HESSE & W. GEIGER, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 161 (1959).
- [2v] G. HESSE, W. GEIGER & G. LETTENBAUER, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 167 (1959).
- [2w] G. HESSE, H. HERTEL & K. MIX, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 174 (1959).
- [2x] G. HESSE & K. MIX, *Chem. Ber.* 42, 2427 (1959).
- [2y] G. HESSE & G. LUDWIG, *Liebigs Ann. Chem.* 632, 158 (1960).
- [3] a) C. H. HASSAL & K. REYLE, *Chemistry & Ind.* 1956, 487; b) *J. chem. Soc.* 1959, 85; c) R. F. CURTIS, C. H. HASSAL & J. WEATHERSTON, *ibid.* 1962, 3831; d) *ibid.* 1962, 4225; e) D. H. G. CROUT, R. F. CURTIS & C. H. HASSAL, *ibid.* 1963, 1866; f) D. H. G. CROUT, R. F. CURTIS, C. H. HASSAL & T. L. JONES, *Tetrahedron Letters* 2, 63 (1963); g) D. H. G. CROUT, C. H. HASSAL & T. L. JONES, *J. chem. Soc.* 1964, 2187.
- [4] S. RAJAGOPALAN, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 38, 1809 (1955).
- [5] O. P. MITTAL, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 45, 907 (1962).
- [6] F. ŠANTAVÝ, J. V. EUW & T. REICHSTEIN, in Vorbereitung.

²⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. A. DIRSCHERL, Analytische Laboratorien der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel, auch hier bestens für diese Bestimmung.

³⁰⁾ Wir danken Herrn Dr. W. SCHÖNIGER, Analytische Laboratorien der SANDOZ AG, Basel, auch hier bestens für diese Bestimmung.

- [7] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951).
- [8] J. A. CIFONELLI & F. SMITH, *Analyt. Chemistry* **26**, 1132 (1954); H. I. GORDON, W. THORNBURG & L. N. WERAN, *ibid.* **28**, 849 (1956); D. F. MOWERY, *ibid.* **29**, 1560 (1957).
- [9] a) T. R. WATSON & S. E. WRIGHT, *Chemistry & Ind.* **1954**, 1178; b) *Austral. J. Chemistry* **9**, 497 (1956); c) *ibid.* **10**, 79 (1957).
- [10] R. G. COOMBE & T. R. WATSON, *Austral. J. Chemistry* **17**, 92 (1964).
- [11] M. KELLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **32**, 1607 (1949).
- [12] a) A. HUNGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 429 (1959); b) *ibid.* **35**, 1073 (1952).
- [13] R. M. CARMAN, R. G. COOMBE & T. R. WATSON, *Austral. J. Chemistry* **17**, 573 (1964).
- [14] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry», Vol. II, p. 106, Holden-Day Inc. San Francisco, London, Amsterdam 1964.
- [15] Privatmitteilung in litt. 18. I. 1966.
- [16] W. KLYNE, *Biochem. J.* **47**, xli (1950).
- [17] A. LARDON, K. STÖCKEL & T. REICHSTEIN, *Helv.* **52**, 1940 (1969).
- [18] T. REICHSTEIN, *Naturwiss. Rundschau* **20**, 499 (1967).
- [19] D. L. KEDDE, *Pharmac. Weekbl.* **82**, 741 (1947).
- [20] D. H. R. BARTON & W. KLYNE, *Chemistry & Ind.* **1948**, 755.
- [21] L. FIESER & M. FIESER, «Steroide». Übersetzt von H. GRÜNEWALD, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- [22] L. MASLER, Š. BAUER, O. BAUEROVÁ & D. ŠIKL, *Coll. czechosl. chem. Commun.* **27**, 872 (1962).
- [23] A. STOLL, A. PEREIRA & J. RENZ, *Helv.* **32**, 293 (1949).
- [24] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **35**, 730 (1952).
- [25] A. LARDON, K. STÖCKEL & T. REICHSTEIN, *Helv.* **53** (1970), in Vorbereitung.
- [26] S. SMITH, *J. chem. Soc.* **1935**, 1305 u. frühere Lit. daselbst.
- [27] S. PATAKI, K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **36**, 1295 (1953).
- [28] P. REICHSTEIN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **50**, 2139 (1967).
- [29] G. SPITELLER, *Z. analyt. Chem.* **197**, 1, (1963).
- [30] L. MEISTER, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [31] C. JUSLÉN, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 2285 (1962).
- [32] R. BRANDT, H. KAUFMANN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1844 (1966).
- [33] R. BRANDT, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, *Helv.* **49**, 1662 (1966).
- [34] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).

230. Sur la séparation des terres rares

XIII. Systèmes de solubilité comprenant des chlorures de terres cériques [1]

par G. Brunisholz et M. Nozari

Institut de chimie minérale et analytique de l'Université, Lausanne

Hommage à M. le professeur W. FEITKNECHT à l'occasion du 70^e anniversaire de sa naissance

(19 IX 69)

Summary. In aqueous solution, the chlorides of lanthanum, cerium and praseodymium crystallize as heptahydrates, those of the other rare earth elements as hexahydrates. Therefore, a miscibility gap exists in the solid phases in all systems comprising the two types of chlorides. Five ternary systems and a quaternary one with this behaviour have been studied.

A température ordinaire, les chlorures du lanthane, du cérium et du praséodyme forment des heptahydrates, ceux des autres terres rares par contre des hexahydrates.