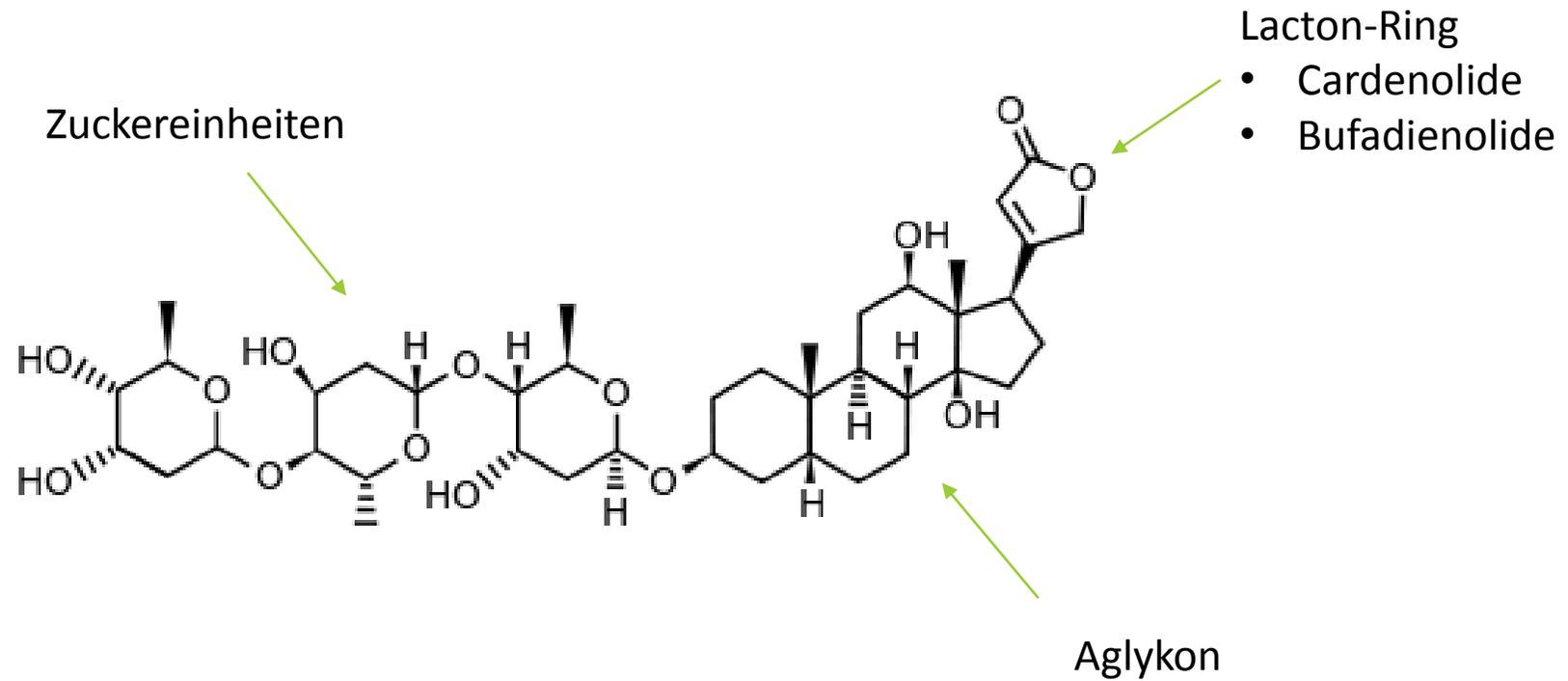
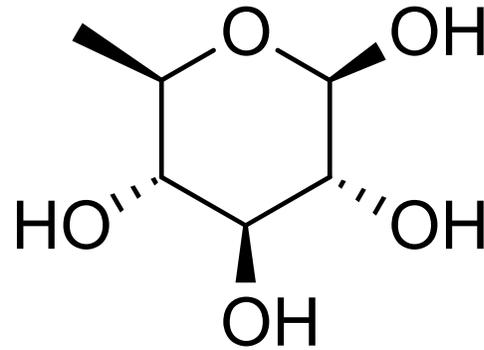
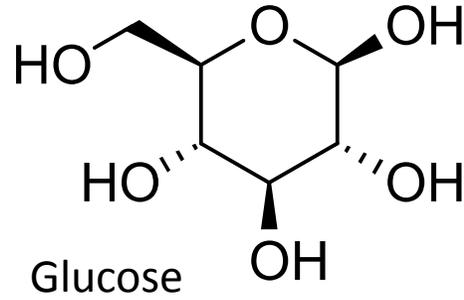
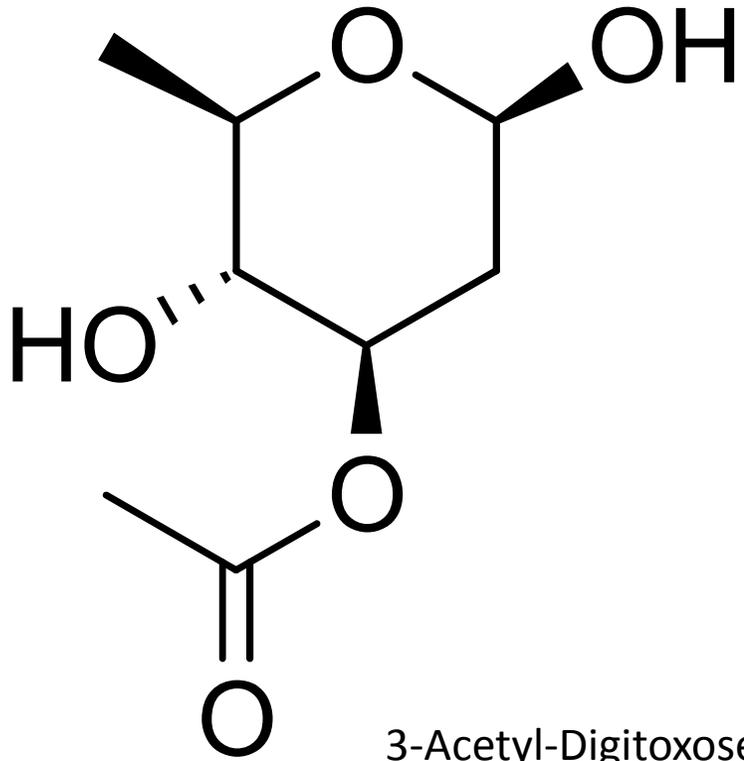


Triterpene II.

Herzwirksame Steroide

Chemische Struktur



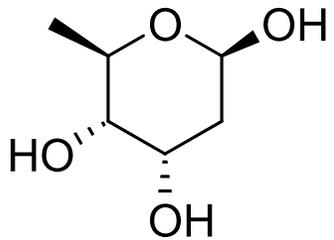


Zuckereinheiten

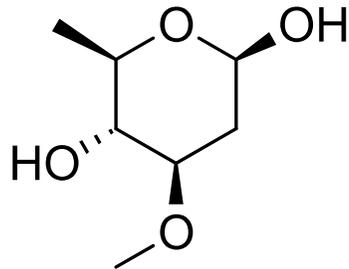
Glucose

6-Desoxyzucker z.B. Rhamnose

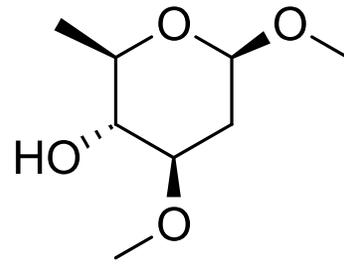
2,6-Dideoxyzucker z.B.
Digitoxose, Cimarose



Digitoxose



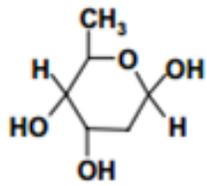
Cimarose



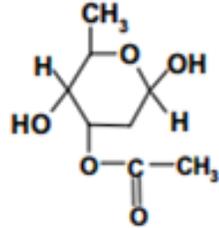
Oleanose

Modifiziert z.B. 3-Acetyl-
Digitoxose

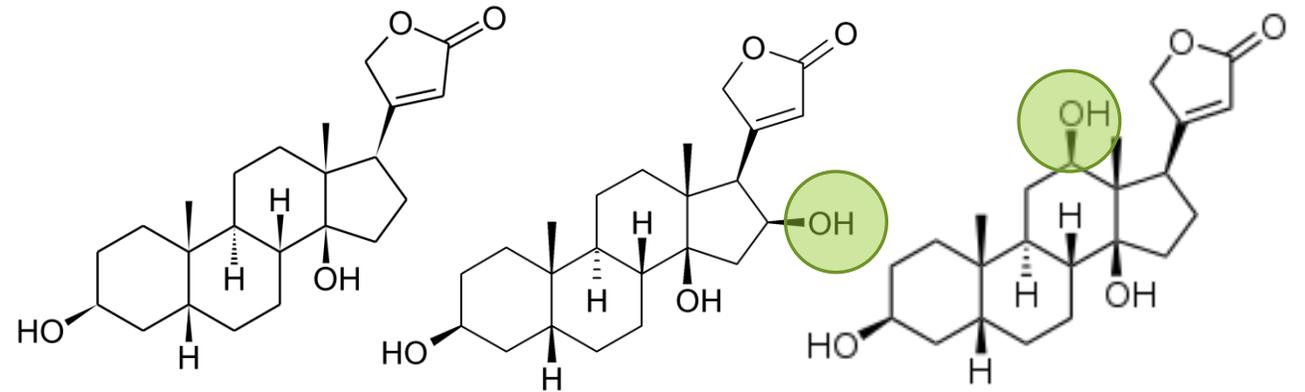
Digitalis-Glykoside



β -D-Digitoxose (Dgt)



β -D-Acetyldigitoxose (AcDgt)



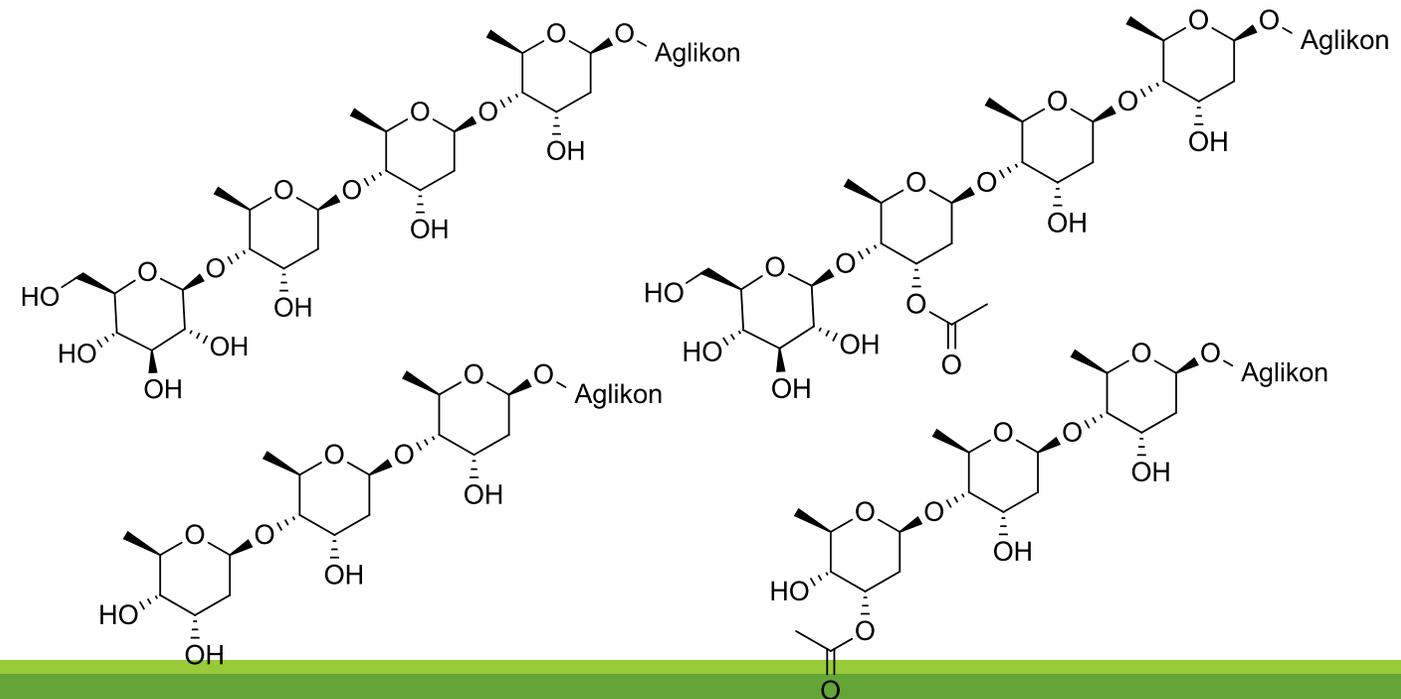
Digitoxigenin

Gitoxigenin

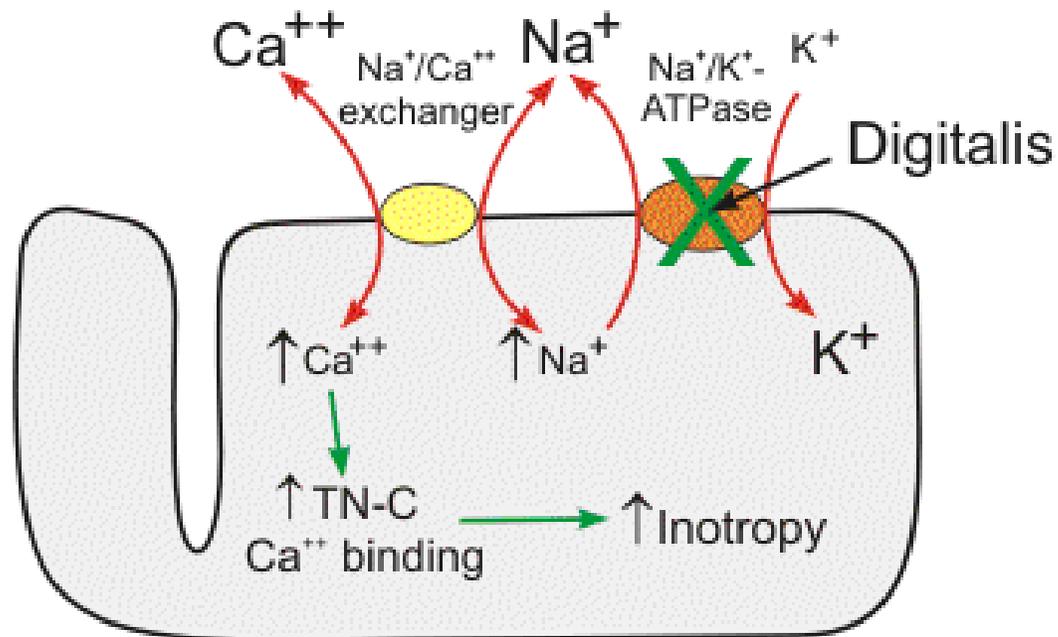
Digoxigenin

	<i>D. purpurea</i>	<i>D. lanata</i>
	Primärglykoside	
Aglykon	Zuckerrest	
	Dgt-Dgt-Dgt-Glc	Dgt-Dgt-AcDgt-Glc
Digitoxigenin	Purpureaglykosid A	Lanatosid A
Gitoxigenin	Purpureaglykosid B	Lanatosid B
Digoxigenin	-	Lanatosid C

	Sekundärglykoside	
Aglykon	Zuckerrest	
	Dgt-Dgt-Dgt-Glc	Dgt-Dgt-AcDgt-Glc
Digitoxigenin	Digitoxin	Acetyldigitoxin
Gitoxigenin	Gitoxin	Acetylgitoxin



Wirkungen von Digitalis-Glykosiden



Pharmakologische Wirkungen:

- Na⁺/K⁺ ATP-ase Hemmer
- Na⁺ Konz. wird innerhalb der Zelle erhöht
- Aktivierung des Na⁺/Ca²⁺-Austauschers (Ca-Influx)
- Anstieg der intrazellulären Ca²⁺-Konzentration
- positiv inotrope Wirkung

Anwendung:

chronische Herzmuskelinsuffizienz, Arrhythmien

Nebenwirkungen:

Vergiftungserscheinungen
(geringe therapeutische Breite)

Unterscheidung zwischen Digitalis-Arten

DIGITALIS PURPUREA

Die Blätter haben viele Haare an der Oberfläche

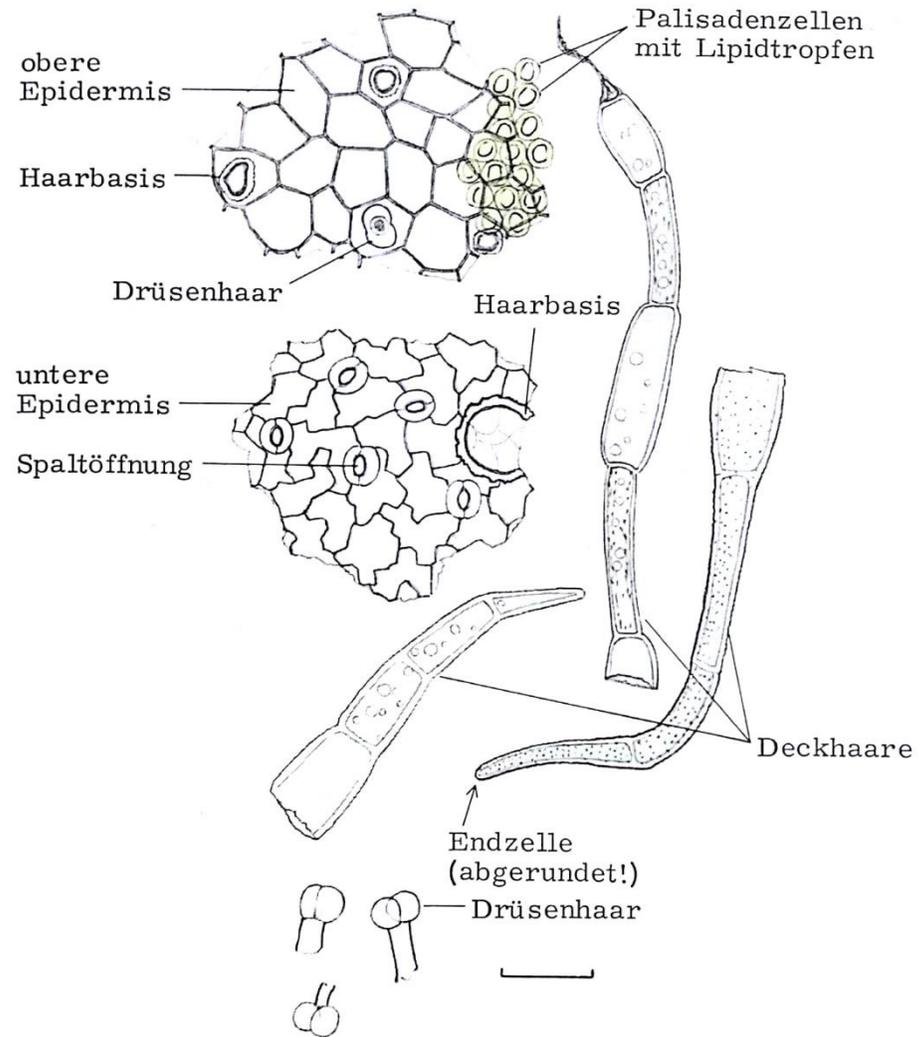


DIGITALIS LANATA

Im Namen wollig, aber Haare auf dem Blatt sind nicht typisch



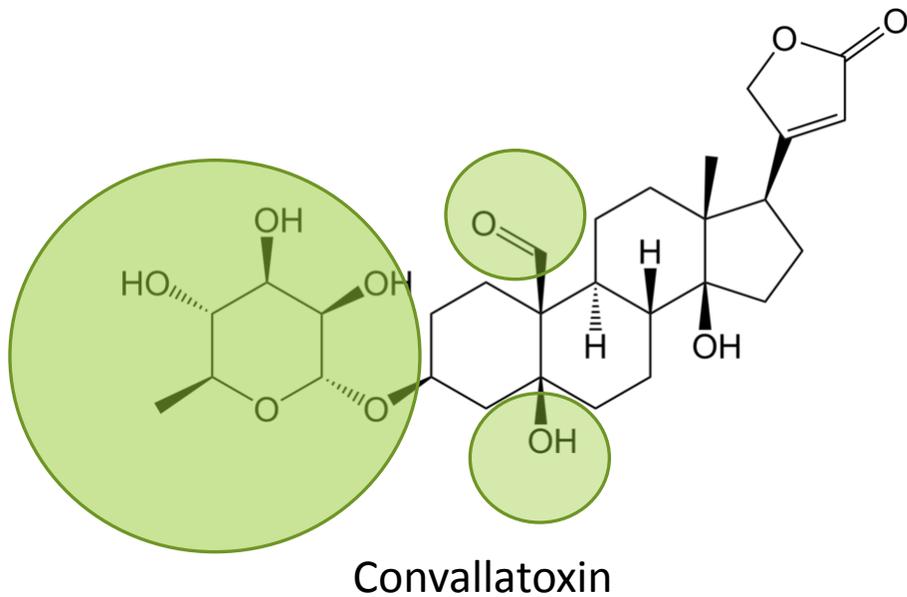
Digitalis purpureae folium



Strophanthidinglykoside

In der Medizin ist heute nicht mehr relevant, aber sie ist wichtig, weil:

- *Adonis vernalis*, *Convallaria majalis* giftige Pflanze sind
- G-Strofantin = Ouabain (in Waabaayo) Na^+/K^+ ATPase-Hemmer



Unterschiede Maiglöckchen – Bärlauch

***Convallaria majalis* L.**

2-3 Laubblätter gliedern sich in
eine stielähnliche, einen
Scheinstängel bildende
Blattscheide
kein lauchartiger Geruch



***Allium ursinum* L.**

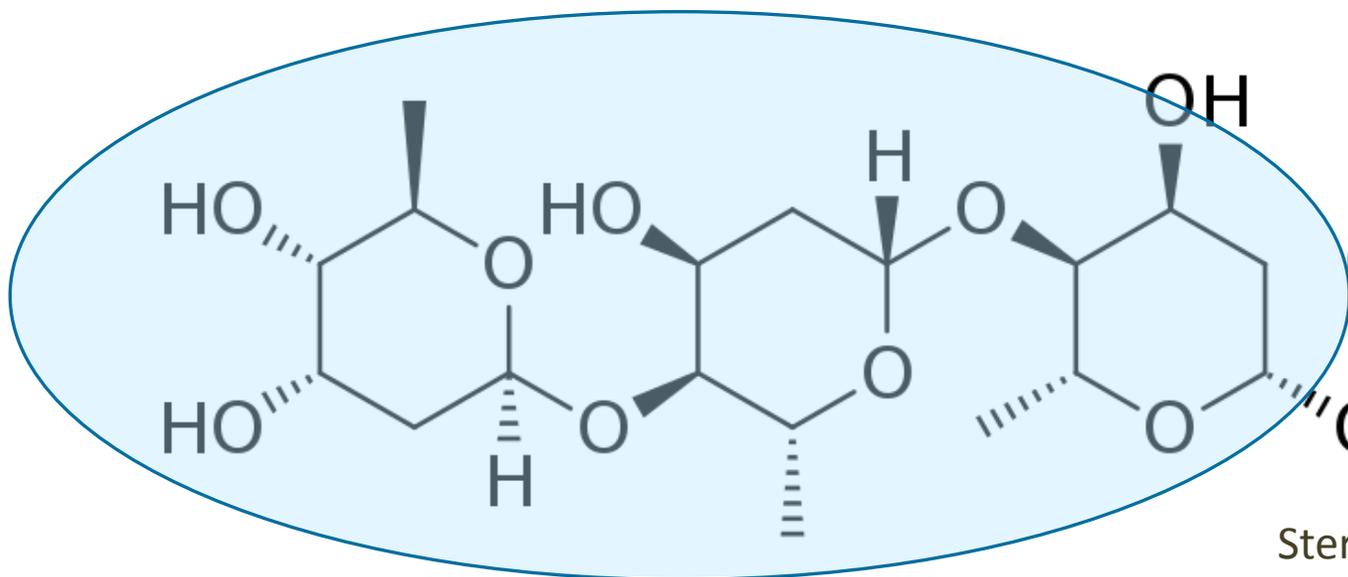
grundständige Laubblätter
(mit einem Stiel)

riecht nach
Knoblauch

CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

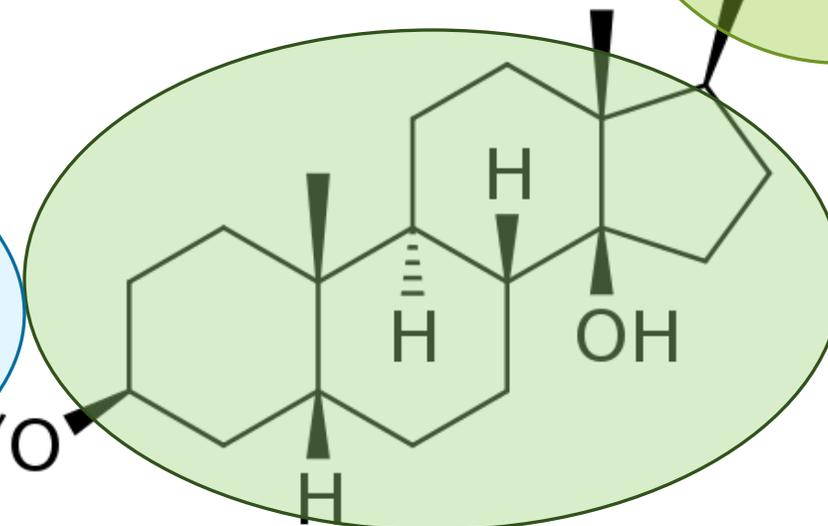
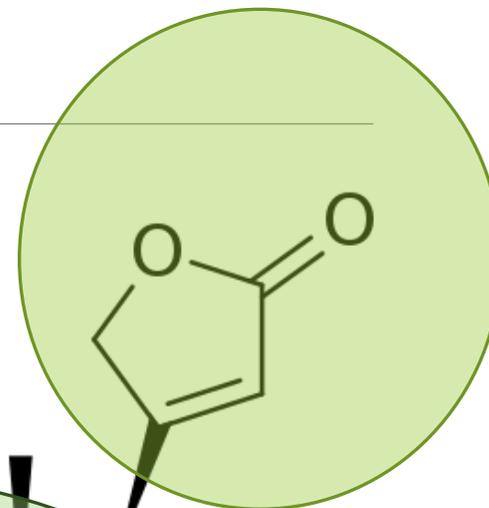
Nachweisreaktionen für herzwirksamen Steroidglykosiden

2-Desoxy- und 2,6-Didesoxyzucker: Keller-Kiliani Reaktion - Blaue Obere Phase, Xanthhydrol – Reaktion - Rotfärbung



Ungesättigtes γ -Lacton-Ring:

Kedde und Baljet Reaktionen



Steroidgrungerüst: Keller-Kiliani Reaktion - Brauner Ring an der Phasengrenze

Vorbereitung

Extraktion: 2,0 g der pulverisierten Droge werden mit einer Mischung von 20 ml 50% Ethanol und 10 ml 10% Bleiacetatlösung 10 Minuten lang auf einem heißen Wasserbad erhitzt.

Erklärung: Schwermetalle bilden unlöslichen Niederschlag mit Gerbstoffe, so dass sie aus dem Extrakt entfernt werden können.

Reinigung: Nach Abkühlen wird der Extrakt zentrifugiert und der klare Überstand wird zweimal mit je 15 ml Chloroform ausgeschüttelt.

Erklärung: Herzwirksame Glykoside sind in der organischen Phase löslich, die Reaktionen sind unter wasserfreien Bedingungen nachweisbar.

Stammlösung: Die Chloroform-Extrakte werden vereinigt und auf 25 ml ergänzt. Für jede Reaktion werden je 5 ml Stammlösung in einer Abdampfschale zur Trockne eingedampft.

Keller-Kiliani

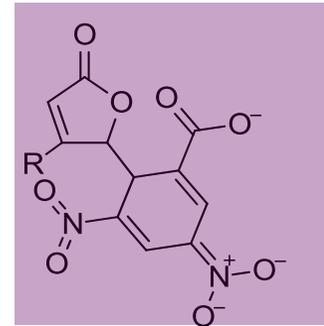
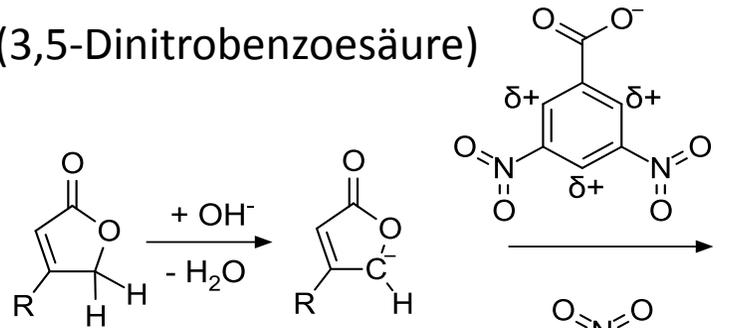
Kedde

Baljet

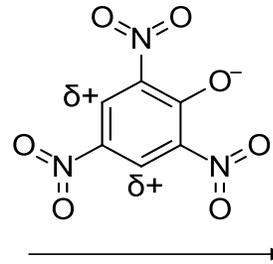
Xanthydrol

Reaktionen

Kedde (3,5-Dinitrobenzoesäure)



Baljet (Pikrinsäure)



Meisenheimer-Salz

Keller-Kiliani und Xanthydroly Reaktionen

Keller-Kiliani Reaktion:

Der Rückstand wird in 3 ml Eisessig gelöst. Nach Zusatz von FeCl_3 -Lösung wird die Mischung vorsichtig auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet.

Brauner Ring an der Phasengrenze: Reaktion des Steroidteils: ungesättigte und hydroxylierte Steroide geben nach Umsetzung mit anorganischen Säuren und Oxidationsmitteln Färbungen.

(Siehe: Liebermann-Burchard Reaktion) - nicht selektiv

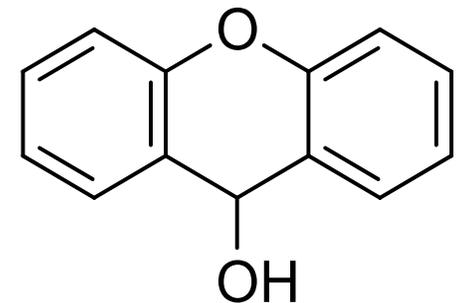
Obere Phase: 2-Desoxyzucker werden durch die Einwirkung starker Säuren + Fe(III)-Ionen via Furfuralderivaten zu einfachen Aldehyden abgebaut, die in Kondensationsreaktionen blaue Produkte geben.

Farbreaktion auf Desoxyzucker mit Xanthydroly:

2-Desoxy- und 2,6-Didesoxyzucker
Glykoside mit diesen Desoxyzuckern



bilden bei Umsetzung mit Xanthydroly in
Gegenwart von Säuren
eine **Rotfärbung**



Untersuchung von herzwirksamen Steroidglykosiden in unbekanntem Proben

Probe: *Digitalis lanatae folium* / *Digitalis purpureae folium*, *Hederae folium*

1. Mikroskopische Untersuchung der Proben
2. Dünnschichtchromatographische Untersuchung der Proben

Extraktion: mit Ethylacetat

Referenzlösung: Lanatosid ABC

Auftragen: je 20 µl der Untersuchungslösung und der Referenzlösung

Platte: DC-Platte mit Kieselgel

Fließmittel: Ethylacetat – Methanol – Wasser (81:11:8, v/v)

Zwei identische Platten werden vorbereitet.

Platte A: wird mit *ethanolischem Vanillin-Schwefelsäure Reagenz* besprüht

Platte B: wird mit *Kedde-Reagenz* besprüht – spezifische Reaktion