

## 155. Sarmentosid A. Zweite Mitteilung.

(Glykoside und Aglykone, 77. Mitteilung<sup>1)</sup><sup>2)</sup>)

von J. Schmutz und T. Reichstein.

(17. V. 51.)

Aus einer von der Firma *AG. vorm. B. Siegfried*, Zofingen, freundlichst zur Verfügung gestellten Probe von Strophanthussamen unbekannter Provenienz (jetzt als Nr. BSAK 11247 bezeichnet<sup>a)</sup>) wurden ausser ca. 0,4% Sarmentocymarin<sup>3)</sup> zwei neue Glykoside isoliert, die Sarmentosid A und Sarmentosid B genannt wurden<sup>a)</sup>. Sarmentosid B gab ein krist. Acetat und dürfte ein reiner Stoff gewesen sein. Hingegen konnte die Einheitlichkeit des als Sarmentosid A bezeichneten Kristallisats seinerzeit nicht gesichert werden. Ein Acetylierungsversuch mit sehr wenig Material hatte keine Kristalle geliefert. Da dieses alte Präparat für Abbauversuche völlig aufgebraucht war, konnte keine nachträgliche Kontrolle durchgeführt werden. Aus den unten angegebenen Gründen glauben wir aber, dass es sich um ein schwer trennbares Mischkristallisat gehandelt hat. Kristalle, die in ihren Eigenschaften mit dem alten Sarmentosid-A-Präparat weitgehend übereinstimmten, wurden auch aus den Samen von *Strophanthus sarmentosus P.DC.* aus Togo etc.<sup>b)</sup><sup>c)</sup> sowie aus den kürzlich erwähnten Samen einer sarmentogenin-produzierenden *Strophanthus*-Variante, Samenprobe Nr. MPD 50<sup>e)</sup>, isoliert<sup>d)</sup>. Wir berichten hier über einige Versuche mit dem Präparat aus *S. sarmentosus* aus Togo<sup>b)</sup><sup>c)</sup>, die allerdings vorzeitig abgebrochen werden mussten. Die vorgeschlagenen Bruttoformeln werden daher mit Vorbehalt angegeben, sie bedürfen weiterer Bestätigung. Das genannte Präparat hat sich inzwischen als schwer trennbares Gemisch<sup>5)</sup> erwiesen und wird daher als Sarmentosid-A-Rohkristallisat (aus *S. sarmentosus P.DC.* aus Togo, Probe „Walkowiak“<sup>b)</sup><sup>e)</sup>) bezeichnet. Es wurde durch direkte Kristallisation (ohne Vorhydrolyse) gewonnen<sup>b)</sup><sup>c)</sup>, während das alte Präparat aus Nr. BSAK 11247 nach Vorreinigung durch milde Hydrolyse erhalten wurde<sup>a)</sup><sup>6)</sup>. Die Eigenschaften (siehe Tabelle) sowie die Abbaureultate (siehe unten) der zwei Präparate waren äusserst ähnlich. Wir glauben daher, dass in beiden Fällen ein sehr ähnlich zusammengesetztes Gemisch vorgelegen hat.

<sup>1)</sup> 76. Mitteilung, *K. Mohr & T. Reichstein*, Helv. **34**, 1239 (1951).

<sup>2)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

<sup>3)</sup> *A. Katz*, Helv. **31**, 993 (1948).

<sup>4)</sup> Diese zwei Samenproben gaben kein Sarmentosid B.

<sup>5)</sup> Siehe spätere Mitteilung.

<sup>6)</sup> Dadurch sollten lediglich leicht hydrolysierbare Verunreinigungen abgetrennt werden.

	Smp.	$[\alpha]_D$ in 95-proz. Dioxan	Farbreaktion mit konz. $H_2SO_4$
Altes Präparat „Sarmentosid A“ <sup>a)</sup> aus BSAK 11247	roh ca. 245—255° (Zers.) oder ca. 234—238° (Zers.) Spitzenfraktion ca. 274—280° (Zers.)	$-40,5^\circ \pm 3^\circ$ für Präp. vom Smp. 262—268°	braunrot (0') braun (5') braunviolett (30') grüngelb (50')
Sarmentosid-A-Rohkristallisat aus S. sarmentosus aus Togo (Probe „Walkowiak“)	roh ca. 242—250° (Zers.) Spitzenfraktion 267—271° (Zers.)	$-40,2^\circ \pm 2^\circ$ für Spitzenfraktion	braunrot (0') braun (5') braunviolett (30') grüngelb (50')

Acetylierung des Sarmentosid-A-Rohkristallisats (aus S. sarmentosus *P.DC.* aus Togo, Probe „Walkowiak“<sup>1)</sup>) gab jetzt in etwa 50% Ausbeute ein gut krist. Acetat vom Smp. ca. 168°, das als Sarmentosid-A-acetat (I) bezeichnet wird. Als Sarmentosid A (rein) wird das bisher noch nicht beschriebene Glykosid definiert, das bei der Acetylierung dieses Acetat liefert<sup>2)</sup>. Die Analyse dieses Acetats ist mit der Formel eines Triacetats  $C_{37}H_{50}O_{15}$  verträglich, obwohl auch ein Triacetat  $C_{35}H_{48}O_{14}$  oder ein Pentacetat  $C_{39}H_{52}O_{16}$  nicht ausgeschlossen ist. Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum dieses Acetats (berechnet auf  $C_{37}H_{50}O_{15}$ ) ist in Kurve a wiedergegeben. Die Höhe der Extinktion ( $\log \varepsilon = 4,26$ ) bei 217 m $\mu$  ist mit obiger Formel vereinbar<sup>3)</sup>; ausserdem ist zwischen 280 m $\mu$  und 310 m $\mu$  eine leichte Infexion mit  $\log \varepsilon = 1,6$  bei 300 m $\mu$  sichtbar, die von einer CO-Gruppe herrühren könnte.

Dehydrierung des Acetats mit  $CrO_3$  gab vorwiegend saure Anteile, die nach Méthylierung mit Diazomethan in guter Ausbeute einen krist. Methylester<sup>4)</sup> lieferten, den wir als Sarmentosid-A-acetat-säure-methylester (II) bezeichnen. Die Analyse passte auf die Formeln  $C_{36}H_{50}O_{15}$ ,  $C_{38}H_{52}O_{16}$  oder  $C_{40}H_{54}O_{17}$  mit einer Methoxylgruppe. Dem Sarmentosid A sollte daher die Formel  $C_{29}H_{42}O_{11}$ <sup>5)</sup> zukommen. Das Glykosid ist somit wahrscheinlich isomer mit den zwei Antiarinen. Es enthält eine Aldehydgruppe, die bei der Dehydrierung des Acetats mit  $CrO_3$  in eine Carboxylgruppe übergeführt wird. Das Spektrum des Methylesters II (siehe Kurve b) sollte daher die für eine Carbonylgruppe typische Absorption bei 280–300 m $\mu$  nicht mehr aufweisen.

<sup>1)</sup> Wenn in dieser Arbeit kurz von Sarmentosid-A-Rohkristallisat ohne Herkunftsbezeichnung gesprochen wird, so ist immer das aus der Samenprobe „Walkowiak“ bereitete Präparat gemeint.

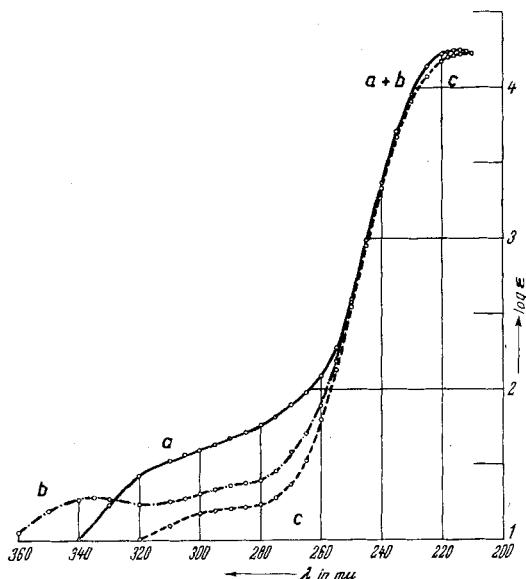
<sup>2)</sup> Siehe spätere Mitteilung.

<sup>3)</sup>  $\log \varepsilon_{\text{max}}$  sollte nur ca. 4,22—4,24 betragen. Der etwas zu hohe Wert ist durch ein Versehen bei der Messung verursacht, da vergessen wurde, die Pipette beim Abmessen der stärksten Verdünnung zu spülen, so dass sie noch etwas der 10fach stärker konzentrierten Lösung enthielt.

<sup>4)</sup> Ein analoger, früher durchgeföhrter Versuch<sup>a)</sup> mit amorphem Acetat gab damals keine Kristalle.

<sup>5)</sup> Nicht wie früher<sup>a)</sup> vermutet  $C_{28}H_{42}O_{10}$ .

Die Kurve zeigt bei  $300 \text{ m}\mu$  auch nur noch  $\log \epsilon = 1,3$ . Immerhin ist eine leichte Infexion und ein sehr schwaches Maximum bei  $335 \text{ m}\mu$  noch sichtbar, so dass sich aus dem Spektrum kein eindeutiger Schluss ziehen lässt<sup>1)</sup>. Da der Zucker des Sarmentosids A inzwischen als L-Talomethylose erkannt werden konnte<sup>b)</sup><sup>2)</sup>, so ergibt sich für das zugrunde liegende Aglykon als wahrscheinlichste Bruttoformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7$ . Dieselbe Zusammensetzung besitzt Antiarigenin.



Ultraviolet-Absorptionsspektrum in Alkohol<sup>3)</sup>.

Kurve a) = Sarmentosid-A-acetat (I), Maximum bei  $217 \text{ m}\mu$ ;  $\log \epsilon = 4,26$  berechnet auf  $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{O}_{15}$  (734,77).

Kurve b) = Sarmentosid-A-acetatsäure-methylester (II), Maximum bei  $217 \text{ m}\mu$ ;  $\log \epsilon = 4,22$  berechnet auf  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{16}$  (764,80).

Kurve c) =  $\alpha$ -Anhydrogenin-acetat (VIII) berechnet auf  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_7$  (472,56).

<sup>1)</sup> Die sehr schwache Infexion und das schwache Maximum könnten natürlich auch von Spuren einer Verunreinigung herrühren.

<sup>2)</sup> Die Talomethylose wurde aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat in sehr guter Ausbeute erhalten<sup>b)</sup>, trotzdem muss zur Sicherheit der Versuch mit reinem Sarmentosid A wiederholt werden. Herr *M. A. Jermyn* (damals an der Low Temperature Research Station, Cambridge, England) hatte die Freundlichkeit, die Mutterlauge der krist. L-Talomethylose auf Papier zu chromatographieren. Ausser Talomethylose fand er darin in etwa 5—10% einen weiteren Zucker, dessen  $R_F$ -Werte in verschiedenen Lösungsmitteln mit Gulomethylose genau übereinstimmten (Bericht vom 1. Februar 1949). Daraus ist zu schliessen, dass Sarmentosid-A-Rohkristallisat eine kleine Menge eines Gulomethylosids enthalten könnte. Dies wird geprüft. Wir danken auch hier Herrn *M. A. Jermyn* bestens für seine wertvolle Hilfe.

<sup>3)</sup> Aufgenommen von Herrn *P. Zoller*, Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel, mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer Modell DU.

Sarmentosid-A-Rohkristallisat enthält nach dem Resultat der Acetylierung als Hauptkomponente etwa 50% Sarmentosid A (rein). Aus den Analysen wurde für das alte Sarmentosid-A-Kristallisat (aus BSAK 11247) früher die Formel  $C_{29}H_{42}O_{10}$ , 1,5  $H_2O$  abgeleitet<sup>1)</sup>. Der Unterschied gegenüber den für  $C_{29}H_{42}O_{11}$  berechneten Werten dürfte hauptsächlich von ungenügender Trocknung herrühren. Eine aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat durch wiederholtes Umkristallisieren erhaltene Spitzenfraktion vom Smp. 267–271° zeigte jetzt Analysenwerte, die nur wenig von den früheren abweichen. Wahrscheinlich besitzen die im Rohkristallisat enthaltenen Begleitglykoside eine ähnliche Bruttoformel wie reines Sarmentosid A<sup>1)</sup>.

Es schien uns wünschenswert, weitere Beweise dafür beizubringen, dass das alte Sarmentosid-A-Präparat (aus Nr. BSAK 11247) ungefähr gleich zusammengesetzt ist wie das neue Sarmentosid-A-Rohkristallisat (aus *S. sarmentosus P.DC.* aus Togo etc.). Da, wie erwähnt, vom alten Präparat leider kein Material mehr vorhanden war, wohl aber von den bei der Spaltung mit HCl in Aceton nach *Mannich & Siewert*<sup>2)</sup> erhaltenen Spaltprodukten, haben wir diese Reaktion mit einer grösseren Probe (6 g) des neuen Präparates wiederholt. Aus dem alten Präparat wurde neben L-Talomethylose damals ein Stoff erhalten, der als „Substanz C“ bezeichnet wurde, sowie ein weiterer, der die Formel  $C_{23}H_{32}O_6$  zu besitzen schien und der daher „Sarmentosigenin A“ genannt wurde<sup>3)</sup>. Bei der analogen Spaltung des neuen Präparates erhielten wir als Hauptprodukte dieselben Stoffe, die wir aber aus den weiter unten genannten Gründen anders benennen, und ausserdem in kleiner Menge noch einen weiteren krist. Stoff, der als  $\beta$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat) bezeichnet wird.

Dieses Resultat spricht sehr dafür, dass das alte Sarmentosid-A-Präparat und das neue Sarmentosid-A-Rohkristallisat weitgehend gleich zusammengesetzt waren. Unentschieden bleibt vorläufig, ob nur eines oder zwei oder alle drei der genannten Spaltprodukte aus Sarmentosid A entstanden sind oder ob eines oder zwei davon den im Sarmentosid-A-Rohkristallisat enthaltenen Begleitglykosiden entstammen. Dies soll baldmöglichst geprüft werden.

Nach Analysenwerten und Eigenschaften handelt es sich bei allen drei Spaltprodukten nicht um intakte Genine, sondern um Mono- und Di-anhydrogenine. Das frühere „Sarmentosigenin A“ wird jetzt daher vorläufig als  $\alpha$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat) und die frühere „Substanz C“ als  $\gamma$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat) bezeichnet. Im folgenden werden alle 3 Stoffe kurz beschrieben.

<sup>1)</sup> Weitere Analysen sollen später bei der Beschreibung der reinen Komponenten angegeben werden. <sup>2)</sup> *C. Mannich & G. Siewert, B. 75, 737 (1942).*

<sup>3)</sup> Damals wurde noch vermutet, dass dem Sarmentosid A die Formel  $C_{29}H_{42}O_{10}$  zukommt, so dass es ein Aglykon  $C_{23}H_{32}O_6$  enthalten sollte.

**$\alpha$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat).**

Dieser Stoff besitzt nach neueren Analysen wahrscheinlich nur 5 Sauerstoffatome und sollte daher, falls er wirklich aus Sarmentosid A und nicht aus einem Begleitglykosid einer anderen Formel entstanden ist, ein Dianhydrogenin der Formel  $C_{23}H_{28}O_5$  darstellen. Die Analysen passen aber viel besser auf  $C_{23}H_{30}O_5$  oder  $C_{23}H_{32}O_5$ . Auch auf die Formel  $C_{26}H_{34}O_6$  einer Monoaceton-Verbindung eines Monoanhydrogenins würden sie passen. Auch die Analysen des bereits früher beschriebenen Acetats passen schlecht auf die errechnete Formel  $C_{27}H_{32}O_7$  und besser auf  $C_{27}H_{34}O_7$  oder  $C_{27}H_{36}O_7$ . Bei der Mikrohydrierung mit  $PtO_2$  in Eisessig nahm das Acetat nur ca. 2,2 Mol Wasserstoff auf. Auch durch die Gelbfärbung mit Tetranitromethan liess sich eine Doppelbindung nachweisen<sup>1)</sup>. Das UV.-Absorptionsspektrum ist aus der Kurve ersichtlich.

 **$\beta$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat).**

Dieser Stoff gab Analysenwerte, die vermuten lassen, dass er 6 Sauerstoffatome enthält. Sie passten aber nur schlecht auf die errechnete Formel  $C_{23}H_{30}O_6$  und viel besser auf ein Monoacetat  $C_{25}H_{34}O_6$ . Mit Tetranitromethan gab er eine deutliche Gelbfärbung und bei der Mikrohydrierung wurden ca. 3,3 Mol Wasserstoff aufgenommen. Ein digitaloides Monoanhydrogenin mit Aldehydgruppe sollte theoretisch 3 Mol Wasserstoff verbrauchen. Die Acetylierung gab ein krist. Acetat, dessen Analyse mit der Formel  $C_{27}H_{34}O_8$  nur schlecht verträglich war; sie stimmte besser auf  $C_{27}H_{36}O_8$  oder  $C_{29}H_{36-38}O_9$ .

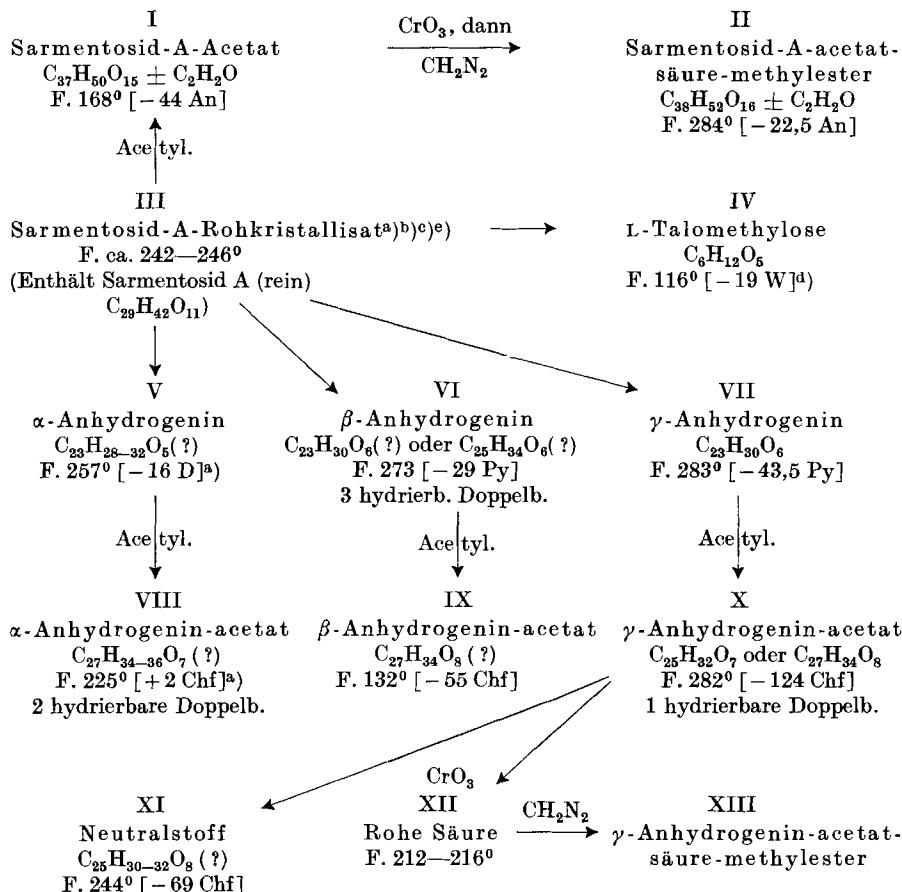
 **$\gamma$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat).**

Der bereits früher isolierte und als „Substanz C“ bezeichnete Stoff zeigte damals Smp. ca.  $260^\circ$  (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = -35,0^\circ \pm 3^\circ$  (in Pyridin). Das jetzt gleich wie früher isolierte Präparat zeigte wieder den Smp.  $255-259^\circ$  (Zers.). Eine neue Analyse gab Werte, die auf die Formel  $C_{23}H_{30}O_6$  besser stimmten als die früheren. Wurde dieses Präparat eine halbe Stunde mit 0,05-n.  $H_2SO_4$  in 50-proz. Methanol gekocht, so gab das regenerierte Material Kristalle, die bei  $269-271^\circ$  (Zers.) schmolzen, und nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren stieg der Smp. auf  $283-286^\circ$  (Zers.). Die spez. Drehung betrug  $[\alpha]_D^{15} = -43,5^\circ \pm 3^\circ$  in Pyridin. Dieses Präparat gab aber gleiche Analysenwerte wie dasjenige vom Smp.  $255^\circ$  (Zers.), und bei der Acetylierung gaben beide dasselbe Acetat, das bereits früher beschrieben wurde und dessen Analysen mit den Formeln  $C_{25}H_{32}O_7$  oder  $C_{27}H_{34}O_8$  verträglich waren. Bei der Mikrohydrierung nahm es überraschenderweise nur ca. 1 Mol Wasserstoff auf und gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung<sup>2)</sup>. De-

<sup>1)</sup> Bei digitaloiden Lactonen reagiert die Doppelbindung des Lactonringes bekanntlich mit Tetranitromethan nicht unter Gelbfärbung.

<sup>2)</sup> Dies liegt möglicherweise nur daran, dass das  $\gamma$ -Anhydrogenin-acetat in Chloroform relativ schwer löslich ist.

hydrierung des Acetats mit  $\text{CrO}_3$  gab neben neutralen Anteilen eine krist. Säure, die mit Diazomethan einen krist. Methylester lieferte, dessen Analysen mit den Formeln  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$  oder  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_9$  verträglich waren. Aus den neutralen Anteilen wurden ebenfalls Kristalle isoliert, deren Analyse gut auf die Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{30-32}\text{O}_8$  passte. Ein Versuch, den obigen Methylester mit Ozon abzubauen, gab nur amorphes Material.



Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, das  $\gamma$ -Anhydrogenin biologisch an der Katze zu prüfen, und fand es bis zu einer Dosierung von

<sup>a)</sup> *J. Schmutz & T. Reichstein*, *Pharmac. acta Helv.* **22**, 167 (1947).

<sup>b)</sup> *J. v. Euw, A. Katz, J. Schmutz & T. Reichstein*, „Festschrift Prof. Paul Casparis“, 178 (Zürich 1949).

<sup>c)</sup> *A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 465 (1950).

<sup>d)</sup> *J. Schmutz*, *Helv.* **31**, 1719 (1948).

<sup>e)</sup> *J. v. Euw, F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 413 (1951).

6,5 mg pro kg als unwirksam<sup>1)</sup>). Drei Frösche erhielten Dosen von 26,7, 36,9 und 51,0 mg pro kg. Nur beim letzteren wurde eine Wirkung beobachtet. Dies kann als Bestätigung angesehen werden, dass es sich um ein Anhydrogenin handelt.

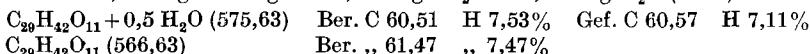
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass reines Sarmentosid A wahrscheinlich die Formel  $C_{29}H_{42}O_{11}$  besitzt und dass seinem noch unbekannten Aglykon die Formel  $C_{23}H_{32}O_7$  mit einer Aldehydgruppe zukommen sollte. Die drei neben L-Talomethylose bei der Mannich-Spaltung von Sarmentosid -A- Rohkristallisat erhaltenen Stoffe stellen wahrscheinlich Anhydrisierungsprodukte von Geninen dar, wobei erst durch weitere Versuche festzustellen ist, welche sich vom reinen Sarmentosid A und welche sich von Begleitglykosiden ableiten. Die durchgeführten Umsetzungen sind auf vorstehendem Schema zusammengestellt.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis  $200^\circ$  etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden 2 Std. im Hochvakuum bei  $70$ — $80^\circ$  getrocknet. „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform (oder Äther), Waschen mit 2-n. HCl (bei  $CrO_3$ -Oxydationen mit  $H_2SO_4$ ), 2-n.  $Na_2CO_3$  und Wasser, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Eindampfen im Vakuum.

Sarmentosid-A-Rohkristallisat aus *Strophanthus sarmentosus P.D.C.* (aus Togo, Probe „Walkowiak“). Das durch direkte Kristallisation aus Methanol-Äther (also ohne vorherige saure Hydrolyse) aus dem Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt abgeschiedene rohe Sarmentosid A<sup>b)</sup> gab nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther farblose Nadeln, Smp.  $251$ — $253^\circ$  (Zers.). Dieses Produkt, einmal aus Methanol-Wasser umkristallisiert, schmolz bei  $253$ — $256^\circ$ , aus Dioxan Smp.  $257$ — $260^\circ$  (Zers.). Zur Analyse wurde das aus Dioxan erhaltene Material nochmals aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Diese Spitzenfraktion zeigte dann Smp.  $267$ — $271^\circ$  (Zers., Erweichen von  $261^\circ$  an). Es wurde 6 Std. im Hochvakuum über  $P_2O_5$  bei  $100^\circ$  getrocknet (Schweinchen).

3,590 mg Subst. gaben 7,968 mg  $CO_2$  und 2,280 mg  $H_2O$  (OAB)



Farbreaktion mit konz.  $H_2SO_4$  war gleich wie bei früherem Präparat. Diese Spitzenfraktion war schwer löslich in Äthanol und Methanol, sehr schwer löslich in Aceton, leichter in Pyridin und Dioxan.

*Verseifungsversuch.* 60 mg Sarmentosid-A-Rohkristallisat vom Smp.  $251$ — $253^\circ$  wurden in  $20\text{ cm}^3$  Methanol gelöst, mit einer kalt bereiteten Lösung von 100 mg  $KHCO_3$  in  $5\text{ cm}^3$  Wasser versetzt und 12 Tage bei  $18^\circ$  stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum bei  $20^\circ$  auf  $3\text{ cm}^3$  eingeengt und 3mal mit je  $6\text{ cm}^3$  Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Erhalten 56 mg Substanz. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab Nadeln, Smp.  $254$ — $259^\circ$  (Zers.). Mischprobe mit Ausgangsmaterial ebenso, auch Farbreaktion mit konz.  $H_2SO_4$  war gleich.

Sarmentosid-A-acetat (I). 360 mg Sarmentosid-A-Rohkristallisat vom Smp.  $242$ — $246^\circ$  in  $9\text{ cm}^3$  abs. Pyridin gelöst, mit  $4\text{ cm}^3$  Acetanhydrid versetzt und 48 Std. bei  $18^\circ$  stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 485 mg neutrales Rohprodukt. Aus Aceton-

<sup>1)</sup> Wir möchten auch hier Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis, für die Übermittlung seiner Resultate bestens danken.

Äther konnten zuerst keine Kristalle erhalten werden, dagegen aus feuchtem Methanol-Äther nach längerem Stehen bei  $-10^\circ$  zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 165–169° (220 mg). Umkristallisieren aus Methanol-Äther, dann aus Aceton-Äther gab Nadeln, Smp. 168–172°;  $[\alpha]_D^{10} = -44,4^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,675$  in Aceton).

6,760 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $[\alpha]_D^{10} = -0,30^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Gewichtsverlust 5,95, 8,18 und 7,49%; für C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>O<sub>15</sub>, 3 H<sub>2</sub>O ber. 6,86%.

3,724 mg Subst. gaben 8,174 mg CO<sub>2</sub> und 2,390 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

3,767 mg Subst. gaben 8,290 mg CO<sub>2</sub> und 2,240 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

3,233 mg Subst. gaben 7,23 mg CO<sub>2</sub> und 2,12 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

C <sub>35</sub> H <sub>48</sub> O <sub>14</sub> (692,73) (Triacetat)	Ber. C 60,68	H 6,98%
C <sub>37</sub> H <sub>50</sub> O <sub>15</sub> (734,77) (Tetracetat)	Ber. „, 60,48	„, 6,86%
C <sub>39</sub> H <sub>52</sub> O <sub>16</sub> (776,81) (Pentacetat)	Ber. „, 60,30	„, 6,75%

Gef. „, 59,90; 60,06; 60,99 „, 7,18; 6,65; 7,32%

Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: olivgrün, graubraun (nach 1 Std.).

**Sarmentosid-A-acetat-säure-methylester (II).** 90 mg Sarmentosid-A-acetat (I) vom Smp. 168–172° wurden in 4 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst, mit 0,7 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lösung (= 14 mg CrO<sub>3</sub>) versetzt und 8 Std. bei 18° stehengelassen, worauf noch CrO<sub>3</sub> nachweisbar war. Es wurde mit 0,2 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 12 Std. bei 18° stehengelassen. Übliche Trennung gab nur wenig neutrale Anteile (verworfen) und 67 mg rohe Säure. Diese wurde sofort in wenig Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Der erhaltene Methylester wurde an 2,1 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (7:3) und (1:1) eluierbaren Anteile gaben aus Methanol-Äther 58 mg farblose Nadeln, Smp. 282–284° (Zers.). Zweimal aus Aceton-Äther kristallisiert, Smp. 284–286° (Zers.);  $[\alpha]_D^{17} = -22,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,977$  in Aceton).

9,780 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $[\alpha]_D^{17} = -0,22^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 6 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet (Schweinchen), Gewichtsverlust 2,91%.

4,641 mg Subst. gaben 10,077 mg CO<sub>2</sub> und 2,816 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

3,725 mg Subst. gaben 8,19 mg CO<sub>2</sub> und 2,36 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

3,413 mg Subst. verbr. 1,60 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Zeisel-Vieböck) (S. W.)

C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>15</sub> (722,76) Ber. C 59,82 H 6,98 —OCH<sub>3</sub> 4,30%

C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>O<sub>16</sub> (764,80) Ber. „, 59,67 „, 6,85 „, 4,05%

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>O<sub>17</sub> (806,83) Ber. „, 59,54 „, 6,75 „, 3,85%

Gef. „, 59,25; 59,70 „, 6,79; 7,05 —OCH<sub>3</sub> 4,86%

Farbreaktion mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos (im ersten Moment), blassrosa (nach 4'), blassblau (nach 15'), himmelblau (nach 30'), blassblau (nach 1–1½ Std.), farblos (nach 3½ Std.). UV.-Absorptionsspektrum siehe theoretischer Teil.

Spaltung von Sarmentosid-A-Rohkristallisat nach der Methode von **Mannich & Siewert<sup>1)</sup>**. 6 g Sarmentosid-A-Rohkristallisat vom Smp. 245–250° (Zers.) wurden mit 400 cm<sup>3</sup> Aceton und 4 cm<sup>3</sup> konz. HCl geschüttelt, bis alle Kristalle gelöst waren, und hierauf bei 18° stehengelassen. Die Lösung färbte sich dunkelgelb, und nach 8 Tagen begann sich  $\gamma$ -Anhydrogenin in Kristallen abzuscheiden. Nach insgesamt 15 Tagen wurde die Lösung von den Kristallen abdekantiert und diese mit Aceton und Äther gewaschen. Ausbeute 470 mg rohes  $\gamma$ -Anhydrogenin (VII), Smp. 239–243° (Präparat 1).

Die abdekantierte Lösung wurde mit den Waschlüssigkeiten vereinigt, mit 400 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, im Vakuum bei 20° auf ungefähr 350 cm<sup>3</sup> eingeengt, mit Wasser auf 400 cm<sup>3</sup> ergänzt, mit 400 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde im Vakuum bei 30° auf 200 cm<sup>3</sup> eingeengt und 5mal mit je 300 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt, wobei in der wässrigen Phase Kristalle ausfielen. — Die mit Wasser, Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Chloroformauszüge hinterliessen beim Eindampfen 1,36 g Chloroformauszug.

1) C. Mannich & G. Siewert, B. 75, 737 (1942).

Die verbliebene wässrige Phase wurde nun 3mal mit je 300 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(2:1)-Gemisch ausgeschüttelt, wobei die suspendierten Kristalle in Lösung gingen. Wie oben gewaschen und getrocknet gaben die Auszüge beim Eindampfen im Vakuum 2,3 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Auszug.

Die verbliebene wässrige Phase gab, wie früher beschrieben<sup>b)</sup>, 1,44 g acetonlöslichen L-Talomethylose-Sirup und daraus die krist. L-Talomethylose.

*Trennung des Chloroformauszuges.* Die 1,36 g Chloroformauszug gaben aus Methanol-Äther keine Kristalle und wurden daher an 40 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Chloroform eluierten Anteile (4 Fraktionen zu je 150 cm<sup>3</sup>) gaben aus Methanol-Äther 150 mg  $\beta$ -Anhydrogenin (VI) vom Smp. 265—273°. Die mit Chloroform-Methanol (99:1) eluierten Anteile (5 Fraktionen zu 150 cm<sup>3</sup>) gaben aus Methanol-Äther 195 mg  $\alpha$ -Anhydrogenin (V) vom Smp. 253—256°. Die mit Chloroform-Methanol (97:3) und (95:5) eluierten Anteile (5 Fraktionen zu 150 cm<sup>3</sup>) gaben aus Methanol-Äther 55 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin (VII) vom Smp. 282—284° (Zers.) (Präparat 2), also gleich wie die weiter unten als Präparat b bezeichneten Kristalle.

*Trennung des Chloroform-Alkohol-(2:1)-Auszuges.* Die 2,3 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Auszug gaben aus Methanol-Äther unscharf schmelzende Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol-Äther wenig reines  $\gamma$ -Anhydrogenin (VII) vom Smp. 278—280° lieferten. Ein Teil (1,2 g) des von dieser Spitzenfraktion befreiten Chloroform-Alkohol-(2:1)-Auszugs wurde in 10 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 48 Std. bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung lieferte 1,50 g neutrales Rohprodukt, das an 50 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) eluierten Anteile (7 Fraktionen zu 170 cm<sup>3</sup>) gaben aus Methanol-Äther 420 mg  $\alpha$ -Anhydrogenin-acetat (VIII) vom Smp. 212—221°. Die mit Benzol-Chloroform (1:3) eluierten Anteile (6 Fraktionen zu 170 cm<sup>3</sup>) gaben aus Methanol-Äther 310 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin-acetat (X) vom Smp. 282—285° (Mischprobe, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reaktion).

$\alpha$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisiert) (V)<sup>a)</sup>. Die bei der Chromatographie erhaltenen 195 mg Kristalle vom Smp. 253—256° wurden mehrmals aus Methanol-Äther umkristallisiert. Farblose, flache Nadeln, Smp. 257—261°. Nach Mischprobe und Farbreaktion mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> identisch mit dem früher als „Sarmentosigenin A“ bezeichneten Präparat<sup>a)</sup>. Zur Analyse wurde 6 Std. im Hochvakuum bei 110° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet (Schweinchen).

4,093 mg Subst. gaben 10,67 mg CO<sub>2</sub> und 2,96 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub> (442,53) (Acetonverb.)	Ber. C 70,56	H 7,75%	
C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> O <sub>5</sub> (384,45)	Ber. „ 71,85	„ 7,33%	Gef. C 71,14 H 8,09%
C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> (386,47)	Ber. „ 71,47	„ 7,82%	
C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> (388,49)	Ber. „ 71,10	„ 8,30%	

Der Stoff ist in Methanol schwer, in Chloroform sehr schwer löslich, besser in Dioxan. Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: olivbraun (im ersten Moment), hellbraun (nach 3'), braun (nach 10'), dunkelbraun (nach 1 Std.).

$\alpha$ -Anhydrogenin-acetat (VIII)<sup>a)</sup>. a) Aus reinem  $\alpha$ -Anhydrogenin. 80 mg  $\alpha$ -Anhydrogenin mit 1,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Tage bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 85 mg rohes Acetat. Aus Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 225—227°. Nach Mischprobe und Farbreaktion mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> identisch mit dem früher als „Sarmentosigenin A-acetat“ bezeichneten Präparat.

b) Aus Chromatographie von acetyliertem Chloroform-Alkohol-(2:1)-Auszug. Die erhaltenen 420 mg Kristalle gaben aus Aceton-Äther Nadeln vom Smp. 225—227°. Nach Mischprobe und Farbreaktion mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> identisch mit Präparat a.

Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum bei 110° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

3,572 mg Subst. gaben 8,90 mg CO<sub>2</sub> und 2,43 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

3,754 mg Subst. gaben 9,419 mg CO<sub>2</sub> und 2,580 mg H<sub>2</sub>O (ETH)

3,530 mg Subst. verbr. 0,429 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (24°; 722 mm = 0,375 bei 0° u. 760 mm) (in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig mit PtO<sub>2</sub>) (ETH.)

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> (484,57) (Acetonverb. – monoacetat) Ber. C 69,42 H 7,51%

C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub> (472,56) Ber. „ 68,61 „ 7,67%

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub> (470,54) Ber. „ 68,91 „ 7,28%

Gef. C 67,99; 68,47 H 7,61; 7,69%; Doppelbindungsanzahl 2,22

Der Stoff gab in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Im Ultraviolett-Absorptionsspektrum zeigte er bei  $217 \text{ m}\mu$  einen  $\log \epsilon = 4,21$  (ber. auf MG. 470,54), siehe Kurve c (Theoretischer Teil).

$\beta$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat) (VI). Die 150 mg Kristalle vom Smp.  $265-273^\circ$  gaben nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther lange feine Nadeln, Smp.  $273-275^\circ$  (Zers.);  $[\alpha]_D^{15} = -28,8^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,677$  in abs. Pyridin).

6,780 mg Subst. zu  $0,9998 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -0,195^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 6 Std. im Hochvakuum bei  $110^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet (Schweinchen).

3,822 mg Subst. gaben  $9,710 \text{ mg CO}_2$  und  $2,725 \text{ mg H}_2\text{O}$  (OAB)

3,144 mg Subst. gaben  $8,03 \text{ mg CO}_2$  und  $2,18 \text{ mg H}_2\text{O}$  (S. W.)

3,750 mg Subst. verbr.  $0,740 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$  ( $23,9^\circ$ ;  $722 \text{ mm} = 0,646 \text{ cm}^3$  bei  $0^\circ$ ,  $760 \text{ mm}$ )  
(in  $2 \text{ cm}^3$  Eisessig mit  $\text{PtO}_2$ ) (ETH)

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (442,53) (Acetonverb.) Ber. C 70,56 H 7,75%

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (402,47) Ber. „ 68,63 „ 7,51%

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (430,52) Ber. „ 69,74 „ 7,96%

Gef. C 69,33; 69,77 H 7,98; 7,76% Doppelbindungszahl 3,28

Der Stoff gab in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Er war in Methanol schwer löslich, leichter in Dioxan und Pyridin. Farbreaktion mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : dunkelrot (im ersten Moment), weinrot (nach 3'), rotbraun (nach 10'), braun (nach  $1/2$  und 1 Std.).

$\beta$ -Anhydrogenin-acetat (IX). a) Aus reinem  $\beta$ -Anhydrogenin. 30 mg  $\beta$ -Anhydrogenin (VI) vom Smp.  $272-275^\circ$  (Zers.) wurden in  $1 \text{ cm}^3$  abs. Pyridin und  $0,7 \text{ cm}^3$  Acetanhydrid 48 Std. bei  $19^\circ$  stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 32 mg rohes Acetat. Aus Aceton-Äther 20 mg kurze, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp.  $132-135^\circ$  (unter Aufschäumen);  $[\alpha]_D^{16} = -55,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,023$  in Chloroform).

10,260 mg Subst. zu  $0,9998 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ dm}$ ;  $[\alpha]_D^{16} = -0,565^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum bei  $100^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

3,738 mg Subst. gaben  $9,012 \text{ mg CO}_2$  und  $2,760 \text{ mg H}_2\text{O}$  (ETH)

3,426 mg Subst. gaben  $8,27 \text{ mg CO}_2$  und  $2,23 \text{ mg H}_2\text{O}$  (S. W.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_8$  (486,54) Ber. C 66,64 H 7,24%

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$  (488,56) Ber. „ 66,37 „ 7,42%

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_9$  (530,50) Ber. „ 65,65 „ 7,21%

Gef. „ 65,79; 65,87 „ 8,26; 7,28%

Der Stoff gab in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Färbung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : orangebraun (im ersten Moment), hellbraun (nach 3 Min.), braun (nach 1 Std.).

b) Aus Mutterlauge. 100 mg Mutterlauge von  $\beta$ -Anhydrogenin aus der Chromatographie der Chloroform-Auszüge wurden wie oben acetyliert. Das rohe Acetat (118 mg) wurde an 3 g alkalifreiem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (3:1) eluierten Anteile gaben aus Aceton-Äther noch 60 mg rohes  $\beta$ -Anhydrogenin-acetat vom Smp.  $144-150^\circ$ . Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton-Äther Smp.  $132-135^\circ$  unter Aufschäumen.

$\gamma$ -Anhydrogenin (aus Sarmentosid-A-Rohkristallisat) (VII). a) Präparat vom Smp. ca.  $256-260^\circ$  (Zers.). Das bei der Mannich-Spaltung direkt auskristallisierte Präparat 1 (470 mg) vom Smp.  $239-243^\circ$  wurde mehrmals aus Methanol-Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp.  $255-259^\circ$ . Nach Mischprobe und Farbreaktion mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  identisch mit dem früher als „Substanz C“ bezeichneten Präparat. Auch die aus beiden Präparaten erhaltenen Acetate waren nach Mischprobe identisch. Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum bei  $100^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet (Schweinchen).

4,244 mg Subst. gaben  $10,674 \text{ mg CO}_2$  und  $2,910 \text{ mg H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_6$  (402,47) Ber. C 68,63 H 7,51% Gef. C 68,63 H 7,67%

b) *Präparat vom Smp. 283—286° (Zers.)*, bereitet durch milde Hydrolyse. 150 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin (Präparat a) vom Smp. 255—259° (Zers.) wurden in 40 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 40 cm<sup>3</sup> 0,1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dann wurde im Vakuum bei 25° auf 30 cm<sup>3</sup> eingeeengt und 4mal mit je 80 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Nach Waschen mit wenig Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde eingedampft. Der Rückstand gab aus Methanol-Äther 142 mg Kristalle vom Smp. 269—271° (Zers.). Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz bei 259 bis 262° (Zers.). Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab Smp. 283—286° (Zers. Gelbfärbung);  $[\alpha]_D^{15} = -43,5^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,805 in Pyridin).

8,070 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{15} = -0,35^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde eine Probe des Präparates vom Smp. 283—286° (Zers.) 4 Std. im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100°, eine andere analog 6 Std. bei 110° getrocknet (Schweinechen).

3,745 mg Subst. gaben 9,400 mg CO<sub>2</sub> und 2,510 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

3,207 mg Subst. gaben 8,13 mg CO<sub>2</sub> und 2,15 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (402,47) Ber. C 68,63 H 7,51%

Gef. „, 68,50; 69,18 „, 7,50; 7,50%

Der Stoff ist in Methanol schwer löslich, sehr schwer in Aceton und Chloroform, leichter in Pyridin. Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: zinnober bis braunrot (im ersten Moment), rotbraun (nach 3 Min.), braun (nach 1 Std.).

$\gamma$ -Anhydrogenin-acetat (X). a) Aus nicht „vorhydrolysiertem“ Präparat a vom Smp. 255—259°. 100 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin (VII) (Präparat a) vom Smp. 255—259° wurden in 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 48 Std. bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 120 mg rohes Acetat. Aus Aceton-Äther 85 mg farblose Nadeln, Smp. 282—284°. Nach Mischprobe identisch mit dem früher beschriebenen Acetat von „Substanz C“<sup>a)</sup>.

b) Aus „vorhydrolysiertem“ Präparat b vom Smp. 283—286° (Zers.). 124 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin (vorhydrolysiertes Präparat b) vom Smp. 283—286° (Zers.) wurden wie oben acetyliert. 132 mg rohes Acetat gaben aus Aceton-Äther 97 mg Nadeln, Smp. 279—283° (Zers.);  $[\alpha]_D^{18} = -123,6^\circ \pm 2^\circ$  (c = 0,906 in Chloroform).

9,070 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{18} = -1,12^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 Std. bei 100°, eine zweite analog 3 Std. bei 110° getrocknet.

3,813 mg Subst. gaben 9,344 mg CO<sub>2</sub> und 2,506 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

3,320 mg Subst. gaben 8,22 mg CO<sub>2</sub> und 2,12 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

5,034 mg Subst. verbr. 0,286 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (23,6°; 728 mm) = 0,252 cm<sup>3</sup>

bei 0°, 760 mm (in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig mit PtO<sub>2</sub>) (ETH)

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub> (444,50) Ber. C 67,54 H 7,25%

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (486,54) Ber. „, 66,64 „, 7,24%

Gef. „, 66,87, 67,57 „, 7,36, 7,14%

Doppelbindungsanzahl 1,09 (Ber. auf MG. 486,5)

Der Stoff gab in Chloroform gelöst mit Tetranitromethan keine merkliche Gelbfärbung<sup>1)</sup>. Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: hellgelb (im ersten Moment), gelb (nach 3'), gelb-braun (nach 10'), grüngrau (nach 1 Std.). Die Mischprobe mit Acetat a (aus Präparat a) vom Smp. 255—259° sowie mit dem früher als „Substanz C“-Acetat beschriebenen Präparat<sup>a)</sup> schmolz genau gleich. Auch die Farbreaktionen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren gleich. Früher wurde für das Acetat von „Substanz C“ gefunden: Smp. 278—283° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = -121,0^\circ \pm 3,5^\circ$  (in Chloroform).

<sup>1)</sup> Der Stoff ist in Chloroform relativ schwer löslich.

$\gamma$ -Anhydrogenin-acetat-säure-methylester (XIII). 240 mg  $\gamma$ -Anhydrogenin-acetat (X) vom Smp. 282–284° (Zers.) wurden in 25 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig gelöst, mit 3 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lösung (= 60 mg CrO<sub>3</sub>) versetzt und 10 Std. bei 19° stehengelassen, worauf noch etwas CrO<sub>3</sub> nachweisbar war. Es wurde mit 1 cm<sup>3</sup> Methanol versetzt und 6 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und Trennung mit Sodalösung bei 0° gab 127 mg Neutralprodukt (siehe unten) sowie aus den Sodaauszügen 108 mg rohe kristallisierte Säure vom Smp. 212–216°. Diese wurde in wenig Methanol gelöst, bei 0° mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt und 10 Minuten stehengelassen. Der Methylester kristallisierte aus Aceton-Äther in flachen Nadeln, Smp. 239–241°;  $[\alpha]_D^{19} = -49,1^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,743 in Chloroform).

7,440 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{19} = -0,365^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° getrocknet (Schweinchen).

3,383 mg Subst. gaben 8,22 mg CO<sub>2</sub> und 2,12 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

4,143 mg Subst. gaben 9,842 mg CO<sub>2</sub> und 2,528 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub> (474,53) Ber. C 65,80 H 7,22%

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub> (516,56) Ber. „, 65,09 „, 7,02%

Gef. „, 66,31; 64,83 „, 7,01; 6,83%

Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: hell-lila (im ersten Moment), dunkel-lila (nach 5'), graublau (nach 1 Std.).

Neutrales Oxydationsprodukt (XI). Die 127 mg rohes Neutralprodukt (siehe oben) gaben aus Aceton-Äther farblose Nadeln, Smp. 244–247°;  $[\alpha]_D^{19} = -68,9^\circ \pm 3^\circ$  (c = 0,806 in Chloroform).

8,070 mg Subst. zu 0,9998 cm<sup>3</sup>; l = 1 dm;  $[\alpha]_D^{19} = -0,555^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 4 Std. im Hochvakuum bei 100° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet (Schweinchen).

3,304 mg Subst. gaben 7,92 mg CO<sub>2</sub> und 2,03 mg H<sub>2</sub>O (S. W.)

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (460,51) Ber. C 65,20 H 7,00% Gef. C 65,41 H 6,88%

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (458,49) Ber. „, 65,48 „, 6,59%

Färbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: lachsfarbig (im ersten Moment), rosa (nach 10'), orange (nach 1 Std.).

Versuch zum Abbau von  $\gamma$ -Anhydrogenin-acetat-säure-methylester (XIII) mit Ozon. 95 mg Methylester XIII vom Smp. 236–240° wurden in 15 cm<sup>3</sup> reinem Eisigester gelöst und bei –80° während 3 Minuten trockener, ozonisierter Sauerstoff (total ca. 300 cm<sup>3</sup> mit ca. 4% O<sub>3</sub>-Gehalt) eingeleitet. Die tief blauviolette Farbe blieb 15 Minuten bei –80° bestehen. Eindampfen im Vakuum bei 0°, Aufnehmen in 3 cm<sup>3</sup> Eisessig und Schütteln mit Zn-Staub, bis KJ-Stärkepapier nicht mehr gebläut wurde. Filtern und übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 110 mg neutrales Rohprodukt. Dieses wurde in 6 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit einer kalt bereiteten Lösung von 110 mg KHCO<sub>3</sub> in 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 24 Std. bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 73 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde in 2 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst, mit der Lösung von 108 mg HJO<sub>4</sub> in 0,4 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 3 Std. bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung und Trennung mit 2-n. Sodalösung gaben 12 mg neutrale Anteile und 61 mg rohe Säure. Letztere wurde sofort in wenig Methanol gelöst und bei 0° mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert. Nach Eindampfen wurde der rohe Methylester zur Nachacetylierung in 1 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 0,6 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 48 Std. bei 19° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 56 mg rohen Methylester, der bis jetzt nicht kristallisierte.

Die Mikroanalysen wurden in folgenden Laboratorien ausgeführt: Mikroanalytisches Labor, der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung W. Manser) (ETH), Mikrolabor, der Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), bei Frau Dr. M. Sobotka und Herrn Dr. E. Wiesenberger, Graz (S. W.).

### Zusammenfassung.

Das aus den stark wasserlöslichen Glykosiden (Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt) der Samen von *Strophanthus sarmentosus P.D.C.* aus dem südöstlichen Teil der Elfenbeinküste, Togo, Goldküste und Süd-Nigeria durch Kristallisation (ohne Vorhydrolyse) erhältliche „Sarmentosid A“ ist ein Mischkristallisat. Es wird als Sarmentosid-A-Rohkristallisat bezeichnet. Höchst wahrscheinlich ist das früher aus der sarmentogeninliefernden *Strophanthus*-variante Nr. BSAK 11 247 nach milder saurer Hydrolyse isolierte und damals als „Sarmentosid A“ bezeichnete Präparat ebenfalls ein Mischkristallisat ganz ähnlicher Zusammensetzung gewesen.

Acetylierung von Sarmentosid -A- Rohkristallisat gab in ca. 50 % Ausbeute ein einheitliches krist. Acetat, das als Sarmentosid -A-acetat bezeichnet wird. Das bis heute noch nicht rein beschriebene, diesem Acetat zugrunde liegende Glykosid wird als Sarmentosid A (rein) definiert. Dieses Glykosid besitzt wahrscheinlich die Bruttoformel  $C_{29}H_{42}O_{11}$  und nicht  $C_{29}H_{42}O_{10}$  wie früher vermutet, und ist daher wahrscheinlich isomer mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Antiarin. Sarmentosid -A-acetat gab bei der Dehydrierung mit  $CrO_3$  eine Säure, die einen krist. Methylester lieferte. Letzterer scheint ohne C-Verlust entstanden zu sein. Sarmentosid A dürfte demnach eine Aldehydgruppe enthalten. Bei der Spaltung mit HCl in Aceton nach der Methode von *Mannich & Siewert* gab Sarmentosid -A- Rohkristallisat neben der früher isolierten L-Talosemethyleose und den ebenfalls schon früher erhaltenen und als Sarmentosigenin A und „Substanz C“ bezeichneten Stoffen noch ein drittes, steroides Abbauprodukt. Keines der drei Steroide stellt jedoch das unversehrte Aglykon des Sarmentosids A dar, es scheint sich vielmehr bei allen um Anhydrisierungsprodukte zu handeln. Sie werden daher vorläufig als  $\alpha$ -Anhydrogenin,  $\beta$ -Anhydrogenin und  $\gamma$ -Anhydrogenin bezeichnet, da die Zusammensetzung nicht restlos abgeklärt ist.  $\alpha$ -Anhydrogenin scheint nur 5 Sauerstoffatome zu enthalten, doch passten die Analysen schlecht auf die für ein Dianhydrogenin berechnete Formel  $C_{23}H_{28}O_5$ . Bei der Mikrohydrierung nahm es nur 2,2 Mol  $H_2$  auf.  $\beta$ -Anhydrogenin ist möglicherweise ein Monoanhydrogenin  $C_{23}H_{30}O_6$ , obwohl auch hier die Analysen schlecht auf diese Formel passten.  $\gamma$ -Anhydrogenin dürfte die Formel  $C_{23}H_{30}O_6$  besitzen und gab gut stimmende Analysenwerte. Alle diese Stoffe geben gut kristallisierte Acetate. Das Acetat von  $\gamma$ -Anhydrogenin gab bei der Dehydrierung mit  $CrO_3$  neben einem krist. Neutralstoff eine krist. Säure, die sich durch einen krist. Methylester charakterisieren liess.

Organisch-chemische Anstalt und  
Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.