

## 197. Sargenosid („Sarmentosid B“) und einige Derivate des Sarmentogenins.

Glykoside und Aglykone, 100. Mitteilung<sup>1)</sup> 2)

von J. v. Euw und T. Reichstein.

(13. VI. 52.)

Aus einer alten, von der Firma vorm. B. Siegfried AG., Zofingen, erhaltenen Probe von *Strophantus*-Samen unbekannter Herkunft (Nr. BSAK 11247) wurden nach Fermentierung 0,4% Sarmentocymarin (I) erhalten<sup>3)</sup>; die stärker wasserlöslichen Anteile gaben zunächst ca. 0,82% krist. Sarmentosid A<sup>4)</sup>, das sich inzwischen als Mischkristallisat erwiesen hat<sup>4)</sup> 5). Die amorphen Teile aus den Mutterlaugen des Sarmentosid-A-Rohkristallisats gaben nach Acetylierung ca. 0,5% krist. Sarmentosid-B-acetat<sup>4)</sup> (über die Benennung siehe unten).

Die sarmentogeninliefernde Variante von *Strophantus sarmentosus* A.P. DC., die wir als Nr. MPD 50 bezeichnet haben<sup>6)</sup>, und von der uns durch die Freundlichkeit der Herren Prof. Th. Monot und Dr. A. Pitot mehrere kg frischer Samen aus Senegal zur Verfügung standen, gab bei analoger Verarbeitung ca. 0,36% Sarmentocymarin (I), 0,123% Sarnovid (XII) und etwa 0,42% Sarmentosid-A-Rohkristallisat; „Sarmentosid-B-acetat“ liess sich jedoch nicht fassen<sup>6)</sup>. — Callow, Meikle & Taylor<sup>6)</sup> berichteten über Samen von *S. sarmentosus* aus Nord-Nigeria, die nach Extraktion (ohne Fermentierung, aber nach saurer Hydrolyse) etwa 0,2% Sarmentogenin, ferner Sarmentosid-A-Rohkristallisat, „Sarmentosid-B-acetat“ und zwei andere Kristallisate lieferten. Wegen der Verschiedenheit in der Aufarbeitungsart war es nicht möglich, aus diesen Ergebnissen festzustellen, ob die Samen aus Senegal und Nord-Nigeria tatsächlich chemisch verschieden sind, oder ob die unterschiedlichen Resultate durch die verschiedenen Analysenmethoden bedingt sind. — Herr Dr. Callow war so freundlich, in einen Austausch von Samenmaterial einzuwilligen, was einen direkten Vergleich ermöglichte.

Die von Herrn Dr. Callow erhaltene Samenprobe Nr. CB/152 von *Strophantus sarmentosus* stammte nach seinen Angaben aus Daddara-Katsina, Nord-Nigeria. Wir haben dieses Material in der

<sup>1)</sup> 99. Mitteilung, H. Helfenberger & T. Reichstein, Helv. **35**, 1503 (1952).

<sup>2)</sup> Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe S. 1563.

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

<sup>4)</sup> J. Schmutz & T. Reichstein, Helv. **34**, 2641 (1951).

<sup>5)</sup> F. Reber & T. Reichstein, spätere Mitteilung.

<sup>6)</sup> R. K. Callow, R. D. Meikle & D. A. H. Taylor, Chem. and Ind. **1951**, 336.

hier üblichen Weise<sup>1)</sup>, also mit Fermentierung untersucht. Es lieferte 0,43 % Sarmentocymarin (I), 0,36 % Sarnovid (XII) und ca. 0,71 % Sarmentosid-A-Rohkristallisat, aus dem sich nach Acetylierung 0,24 % reines Sarmentosid-A-tetracetat und etwas (ca. 0,05 %) Sarmentosid-C-acetat isolieren liessen<sup>2)</sup>. „Sarmentosid-B-acetat“ konnte nicht isoliert werden. Die Samen waren also chemisch von unserer Nr. MPD 50 und analogen später in Senegal und im Sudan gesammelten Proben nicht zu unterscheiden.

Hierauf wurde eine Probe der Samen Nr. MPD 50 aus Senegal ohne Fermentierung aufgearbeitet, indem das gemahlene und mit Petroläther entfettete Material direkt mit heissem Alkohol extrahiert wurde. Die weitere Reinigung und Trennung geschah wie üblich. Bemerkenswerterweise konnte dabei weder Sarmentocymarin (I) noch Sarnovid (XII) gefasst werden. Die Extrakte, in denen die zwei Stoffe hätten enthalten sein müssen, waren auch gewichtsmässig sehr gering; die Hauptmenge der Wirkstoffe lag in stark wasserlöslicher Form vor und liess sich aus Wasser erst mit Chloroform-Alkohol-Mischungen ausschütteln. Diese Teile wurden acetyliert, worauf sich leicht „Sarmentosid-B-acetat“ isolieren liess. Daneben wurden eine Reihe anderer Kristallisate erhalten, die teilweise neue Stoffe darstellen dürften. Dieses Resultat zeigt, dass weder Sarmentocymarin (I) noch Sarnovid (XII) als solche in den Samen enthalten sind, sondern in Form zuckerreicherer Derivate, aus denen sie erst bei der Fermentierung freigesetzt werden. — Das Diglykosid, das bei Acetylierung das „Sarmentosid-B-acetat“ lieferte, kommt dagegen wenigstens teilweise als solches in den Samen vor. Es wird aber, wie sich aus den weiteren Resultaten ergibt, bei der Fermentierung offenbar zu Sarnovid abgebaut. Wenn es früher aus Nr. BSAK 11247 auch nach Fermentierung erhalten wurde, so dürfte dies daran liegen, dass es sich um recht alte Samen gehandelt hat, in denen die Fermente wenigstens teilweise zerstört waren<sup>3)</sup>.

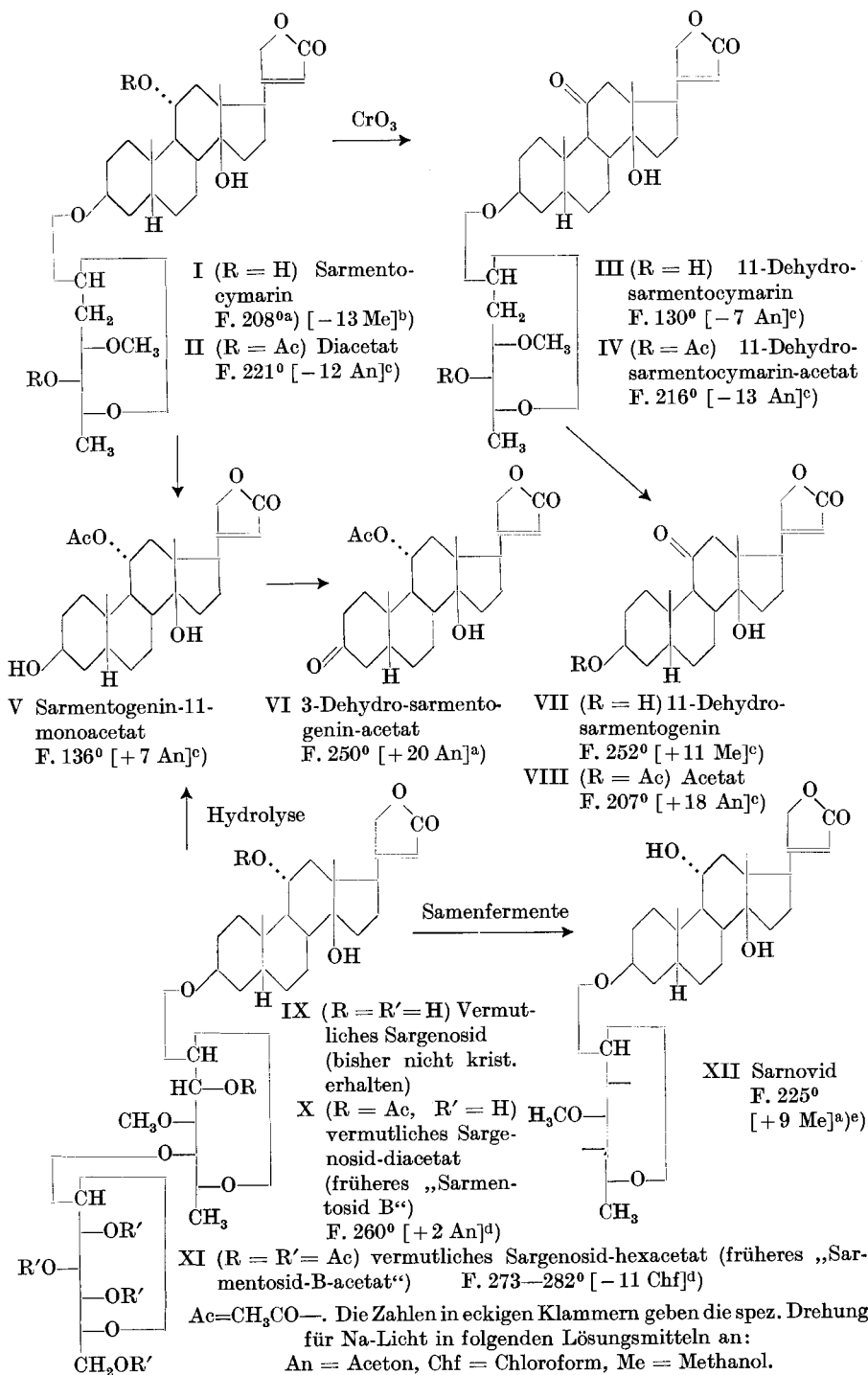
Die nunmehr vorhandene Möglichkeit der Materialbeschaffung versetzte uns in die Lage, einige orientierende Versuche zur Abklärung früherer teilweise widerspruchsvoller Ergebnisse über die Chemie von „Sarmentosid-B-acetat“ durchzuführen. — Da *Callow & T aylor*<sup>4)</sup> zu prinzipiell ähnlichen Resultaten gelangt sind und wir diese Versuche in nächster Zeit nicht weiter fortsetzen können, geben wir die bisherigen Resultate in vorläufiger Form bekannt.

<sup>1)</sup> *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. 34, 1821 (1951).*

<sup>2)</sup> In sehr kleiner Menge wurden noch zwei Nebenprodukte erhalten. Ersteres nennen wir Nebenprodukt A, das zweite Acetat Nr. 842.

<sup>3)</sup> Es ist durchaus möglich, dass für die Abspaltung von Glucose aus „Sarmentosid B“ und aus dem Polyglykosid, das Sarmentocymarin liefert, verschiedene Fermente verantwortlich sind, von denen eines labiler ist als das andere.

<sup>4)</sup> Im Druck. Herr Dr. *Callow* war so freundlich, uns die Kopie des Manuskripts bereits längere Zeit vor dem Erscheinen zuzustellen, wofür auch hier bestens gedankt sei.



Verseifung des „Sarmentosid-B-acetats“ mit  $\text{KHCO}_3$  in wässrigem Methanol gab wieder dieselben Kristalle wie sie früher auf analogem Weg erhalten und als Sarmentosid B beschrieben worden waren. Dieser Stoff ist aber sicher nicht identisch mit dem ursprünglich im Extrakt enthaltenen Glykosid. Dies folgt schon daraus, dass letzteres sich mit reinem Chloroform aus Wasser nicht ausschütteln lässt, während das krist. Verseifungsprodukt leicht durch Chloroform extrahiert wird<sup>1)</sup>. Die Kristalle erwiesen sich als acetylhaltig und stellen wahrscheinlich ein Diacetat der Formel X dar. Es wurde früher gezeigt, dass der Stoff D-Glucose enthält und als zweiten Zucker wahrscheinlich D-Digitalose. Bei der Spaltung mit HCl in Aceton nach der Methode von *Mannich & Siewert*<sup>2)</sup> wurde ein krist. Aglykon erhalten, das als Sarmentosigenin B bezeichnet wurde; die Analyse deutete auf eine Bruttoformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_6$ . Wir konnten jetzt feststellen, dass dieses Genin nach Smp., Drehung, Mischprobe und Farbreaktionen mit Sarmentogenin-11-monoacetat (V) ( $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ , Bereitung siehe unten) identisch ist.

Um Verwechslungen zu vermeiden, schlagen wir vor, den Namen „Sarmentosid B“ überhaupt zu streichen und höchstens in Anführungszeichen gesetzt für das krist. Diacetat zu verwenden und das ursprüngliche acetylfreie Glykosid, das wahrscheinlich die Formel IX besitzen dürfte, als Sargenosid zu bezeichnen. Das frühere kristallisierte, durch Verseifung von „Sarmentosid-B-acetat“ erhaltene Produkt („Sarmentosid B“) wäre ein partiell acetyliertes Sargenosid, wahrscheinlich ein Diacetat der Formel X. „Sarmentosid-B-acetat“ ist Sargenosid-hexacetat und besitzt wahrscheinlich Formel XI. Unbewiesen ist in allen diesen Formeln die Lage der Verknüpfungsstelle zwischen den zwei Zuckern; die Glucose könnte auch an C-2 des Digitaloserestes haften. Hingegen ist die  $\beta$ -glucosidische Verknüpfung auf Grund der spez. Drehung höchst wahrscheinlich.

Das kristallisierte partiell acetylierte Sargenosid (X) liess sich mit Strophantobiase (aus den Samen von *Strophanthus kombé*) nicht abbauen. Eine wenigstens teilweise Entfernung der Acetylgruppen, aber ohne Abspaltung der Glucose, erfolgte bei Einwirkung von Schneckenferment. Das entstandene Produkt liess sich aus Wasser mit reinem Chloroform nicht mehr ausschütteln und war nicht mehr zur Kristallisation zu bringen; es gab aber bei der Acety-

a) *J. v. Euw, F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 413 (1951), wasserfreie, hochschmelzende Form.

b) *W. A. Jacobs & M. Heidelberger*, *J. Biol. Chem.* **81**, 765 (1929).

c) Exper. Teil dieser Arbeit.

d) *J. Schmutz & T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* **22**, 167 (1947).

e) *F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1477 (1951).

1) *Callow & Taylor* geben noch genauere Zahlen über die Unterschiede im Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und n-Butanol.

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

lierung wieder krist. „Sarmentosid-B-acetat“ (XI). Ob es ganz acetylfrei war, wurde nicht geprüft; es lag demnach entweder freies Sargenosid (IX) oder sein Monoacetat vor<sup>1)</sup>. Aber auch aus diesem Präparat liess sich mit dem Fermentgemisch aus den Samen von *Adenium multiflorum* keine Glucose abspalten. Diese Befunde stehen in scheinbarem Widerspruch zu der eingangs erwähnten Tatsache, dass Sargenosid bei der Fermentierung des ursprünglichen Samenextraktes abgebaut wird und dabei in Sarnovid (XII) übergehen dürfte.

Folgende Erklärungen sind möglich:

a) Nur die Samen von *S. sarmentosus*, nicht aber diejenigen von *S. kombé*, enthalten das zur Spaltung von Sargenosid (VIII) nötige Ferment.

b) Das zur Spaltung von Sargenosid geeignete Ferment wird bei der üblichen Fällung mit Alkohol zerstört.

c) Das aus partiell acetyliertem Sargenosid mit Schneckenferment erhaltene Präparat enthält noch eine Acetylgruppe, welche den fermentativen Abbau verhindert<sup>2)</sup>.

Die Abklärung der Frage, ob eine dieser Erklärungen richtig ist, soll gelegentlich versucht werden.

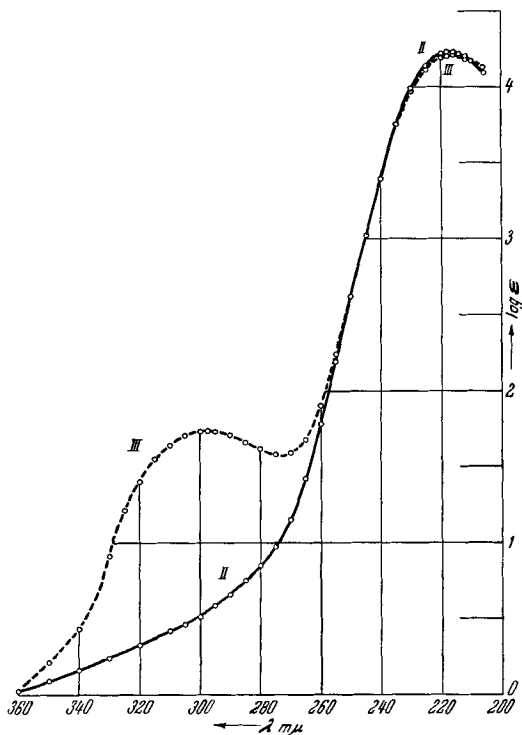
Im folgenden werden noch einige Reaktionen mit Sarmentocymarin (I) beschrieben, die das hier zum Vergleich benötigte Sarmentogenin-11-monoacetat (V) und andere Stoffe geliefert haben.

Sarmentocymarin gab bei der Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin ein amorphes Rohprodukt, das sich aus organischen Lösungsmitteln auch nach Impfen mit dem unten beschriebenen krist. Diacetat II nicht kristallisieren liess. Auffallend war, dass das Gewicht dieses Rohproduktes merklich grösser war als der erwarteten Zunahme durch Eintritt von 2 Acetylgruppen entsprochen hätte. Nach kurzem Kochen dieses Rohproduktes mit Wasser schied sich beim Kühlen Sarmentocymarin-diacetat (II) in Kristallen ab; die wässrige Mutterlauge reagierte stark sauer und enthielt reichlich Essigsäure. Das so in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Diacetat II liess sich, wenn auch langsam, nun auch aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren. Das Rohprodukt muss demnach überschüssige Essigsäure in einer lockeren Bindung (Orthoacetat?) enthalten haben, die sich durch Waschen mit Soda nicht entfernen liess, und die auch die Zuckerabspaltung mit 0,05-n.  $H_2SO_4$  hinderte (vgl. exper. Teil). Das UV.-Absorptionsspektrum des reinen Diacetats

<sup>1)</sup> Es dürfte vorwiegend das 11-Monoacetat vorgelegen haben; siehe Fussnote 2).

<sup>2)</sup> Inzwischen wurde von Herrn Dr. A. Lardon festgestellt, dass im Sarmentogenin-diacetat durch Schneckenferment die 3 $\beta$ -ständige Acetoxygruppe teilweise hydrolysiert, die 11 $\alpha$ -ständige gar nicht angegriffen wird. Das aus Sargenosid-diacetat mit Schneckenferment erhaltene amorphe Präparat dürfte daher vorwiegend aus Sargenosid-11-monoacetat bestanden haben.

ist in Kurve II wiedergegeben. Milde Hydrolyse des Sarmentocymarin-diacetats (II) gab das krist. Sarmentogenin-11-monoacetat (V), das bei der Dehydrierung mit  $\text{CrO}_3$  das 3-Dehydro-sarmentogenin-acetat (VI) lieferte.



Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol<sup>1)</sup>.

Kurve II Sarmentocymarindiacetat (II), Maximum bei  $217 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,23$  (berechnet auf  $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_{10}$ ; das Präparat wurde 2 Std. bei  $90^\circ$  und 0,01 Torr getrocknet).

Kurve III 11-Dehydrosarmentocymarin (III), Maxima bei  $216 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,21$ , und bei  $297,5 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 1,73$  (berechnet auf  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_8$ ).

Wir hatten auch Interesse für das isomere 11-Dehydroderivat VII, das sich wie folgt bereiten liess: Durch vorsichtige Dehydrierung von Sarmentocymarin (I) mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig liess sich 11-Dehydro-sarmentocymarin (III) erhalten, das gut kristallisierte. Es zeigte das in Kurve III wiedergegebene UV.-Absorptionsspektrum. Sein Monoacetat IV konnte nach Erwärmen mit Wasser ebenfalls kristallisiert werden. Milde saure Hydrolyse lieferte neben dem gesuchten 11-Dehydro-sarmentogenin (VII) auch krist. Sarmentose, woraus hervorgeht, dass III noch die unversehrte Zuckerkomponente enthielt.

<sup>1)</sup> Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Beckman Quarz Spektrophotometer Modell DU.

VII liess sich durch Dehydrierung in das bekannte Sarmentogenon überführen und als krist. Monoacetat VIII charakterisieren.

Die Formeln der Stoffe VI und VIII sind durch diese Reaktionen nicht streng bewiesen, weil ein sicherer Beweis, dass im Sarmentocymarin der Zucker an der 3-ständigen HO-Gruppe haftet, nicht vorliegt. Daher wurden die zwei Acetate VI und VIII noch mit Semicarbazid-acetat umgesetzt. Erwartungsgemäss trat nur bei VI Reaktion ein, womit der sichere Beweis erbracht ist, dass in diesem Acetat die Ketogruppe in 3-Stellung haftet. Damit ist auch die Stellung des Zuckerrestes im Sarmentocymarin bewiesen.

Umsetzung von Sarmentogenin mit Chlorameisensäure-methylester gab in schlechter Ausbeute ein Monoderivat, das die Carbo-methoxygruppe in 3-Stellung tragen dürfte, doch wurde dies nicht streng bewiesen. Analoge krist. Ester wurden mit Chlorameisensäure-äthyl- und -benzylester erhalten. Das Carbobenzoxyderivat wurde noch mit  $\text{CrO}_3$  dehydriert, wobei das entsprechende Ketoderivat, das die Ketogruppe wahrscheinlich in 11-Stellung trägt, erhalten wurde.

Wir danken Herrn P.-D. Dr. H. Dahn für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts.

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in hier benutzter Arbeitsweise bis  $200^\circ$  ca.  $\pm 2^\circ$ , darüber ca.  $\pm 3^\circ$ . Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei  $70^\circ$  und 0,02 Torr getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei  $100^\circ$  und 0,02 Torr über  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Einwäge im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther (1:3) oder Chloroform, Waschen mit verd.  $\text{HCl}$ , Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen. Zur Chromatographie diente alkalifreies  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das wie früher beschrieben<sup>1)</sup> ohne Verwendung von Säuren bereitet war. Chloroform-Alkohol (2:1) bedeutet das Volumverhältnis.

#### Analyse der Samenprobe aus Nordnigeria mit Fermentierung.

Zur Untersuchung gelangten 100 g der von Herrn Dr. *Callow* erhaltenen Samenprobe Nr. CB/152, gesammelt im Frühjahr 1950 bei Daddara-Katsina, Nord-Nigeria. — Es wurde genau in der früher beschriebenen Weise<sup>2)</sup> aufgearbeitet und gab: 30,8 g (= 30,8%) Petrolätherextrakt (= fettes Öl, verworfen), 0,748 g (= 0,748%) Ätherextrakt, 0,95 g (= 0,95%) Chloroformextrakt, 1,71 g (= 1,71%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt und 1,3 g (= 1,3%) Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakt<sup>3)</sup>.

Untersuchung des Ätherextrakts: Die 0,748 g gaben aus Methanol-Äther 310 mg rohes Sarmentocymarin vom Smp.  $126\text{--}132^\circ$ . Umkristallisieren aus Methanol-Äther lieferte 225 mg reines Sarmentocymarin in Stäbchen vom Doppel-Smp.  $155\text{--}163^\circ \rightarrow 185\text{--}209^\circ$ <sup>4)</sup>. Die vereinigten Mutterlaugen (520 mg) wurden an 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1—8 (total 104 mg Material, eluiert mit Benzol-Chloroform-Gemischen und reinem Chloroform) gaben aus Methanol wenig Kristalle (Blättchen) vom

<sup>1)</sup> Bereitet nach *J. v. Euw, H. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 465 (1950), aber reaktiviert bei  $170\text{--}180^\circ$ .

<sup>2)</sup> *J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1821 (1951).

<sup>3)</sup> Dieser nach Halbsättigung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

<sup>4)</sup> Diese Kristallmodifikation wurde in letzter Zeit sehr häufig bei uns erhalten.

Smp. 145–149°. Diese waren leicht ätherlöslich, gaben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Färbung und wurden nicht weiter untersucht.

Die Fraktionen 9–11 (total 230 mg Material, eluiert mit Chloroform sowie Chloroform mit 1 und 2% Methanolzusatz) gaben aus Methanol-Äther (feucht) noch 130 mg reines Sarmentocymarin.

Die folgenden Fraktionen kristallisierten nicht.

Untersuchung des Chloroformextraktes: Die 950 mg Material wurden an 29 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1–4 (eluiert mit Benzol-Chloroform-Gemischen und reinem Chloroform) gaben nur 60 mg ätherlösliches Öl (verworfen).

Die Fraktionen 5–8 (total 169 mg, eluiert mit Chloroform und 1–2% Methanol) gaben aus feuchtem Methanol-Äther 74 mg reines Sarmentocymarin.

Fraktion 9 (eluiert mit Chloroform-Methanol (98:2)) gab aus ganz wenig Aceton-Äther (1:10) ca. 0,2 mg Kristalle, Smp. 214–219°, die wahrscheinlich ein Gemisch darstellten.

Die Fraktionen 10–14 (450 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 3–8% Methanolgehalt) gaben aus Aceton-Äther (1:2) 250 mg reines Sarnovid vom Smp. 221–224° und noch 50 mg etwas tiefer (217–222°) schmelzendes Material.

Die Fraktionen 15–17 (35 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 10–20% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther 5 mg rohe, bei ca. 290–300° schmelzende Kristalle (Nebenprodukt A).

Die weiteren Fraktionen 18–24 gaben nur noch 195 mg amorphes Eluat.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-2:1-Extraktes: Die 1,71 g gaben aus Methanol-Äther allmählich die 3 folgenden Kristallisate. 300 mg vom Smp. 244–252°, 148 mg vom Smp. 222–240° und 90 mg vom Smp. 222–238°, total 538 mg „Sarmentosid-A-Rohkristalliat“. Die Mutterlaugen (1,175 g) wurden an 30 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1–4 (total 281 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 4–10% Methanolgehalt) gaben aus Aceton-Äther (1:2) 59 mg reines Sarnovid, Smp. 222–225°.

Die Fraktionen 5–20 (total 690 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 12–30% Methanolgehalt) gaben aus Methanol-Äther (4:1) insgesamt 175 mg Sarmentosid-A-Rohkristalliat teilweise vom Smp. 226–235°; einige Fraktionen gaben tiefer schmelzende Kristalle (Fraktion 18 zeigte Smp. 185–235° und Fraktion 17 Smp. 187–200°). Sie wurden mit den obigen, direkt erhaltenen 538 mg vereinigt. Die Mutterlaugen (515 mg) wurden acetyliert (siehe unten).

Trennung des Sarmentosid-A-Rohkristallisats: Die 713 mg Sarmentosid-A-Rohkristalliat wurden mit 7,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 15 Std. bei 20° und 5 Std. bei 40° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 785 mg rohes Acetat, das an 25 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde.

Die Fraktionen 1–9 (eluiert mit Benzol-Chloroform bis zu 25% Chloroformgehalt) gaben nur 15 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 10–12 (98 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 7:3) gaben aus feuchtem Methanol 50 mg Sarmentosid-C-acetat.

Die Fraktionen 13–23 (total 499 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 40–90% Chloroformgehalt, reinem Chloroform sowie Chloroform mit 1 und 2% Methanolzusatz) gaben aus feuchtem Methanol-Äther 240 mg reines Sarmentosid-A-acetat vom Smp. 158–162° (zähflüssig).

Die weiteren Fraktionen 24–30 gaben nur noch 133 mg amorphes Material.

Untersuchung der Mutterlaugen des Sarmentosid-A-Rohkristallisats: Die 515 mg Mutterlaugen (aus Chromatographie-Fraktionen 5–20) wurden mit 4,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 3,0 g Acetanhydrid wie oben acetyliert und gaben 580 mg rohes Acetat, das an 18 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert wurde.

Die Fraktionen 1–10 (eluiert mit Benzol-Chloroform bis zu 60% Chloroformgehalt) gaben nur 10 mg amorphes Eluat.



Die Fraktionen 11—14 (207 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 60—80% Chloroformgehalt) kristallisierten nicht. Lösen in Methanol, Zusatz von Wasser und Wegkochen des Methanols gab 160 mg farblores amorphes Pulver vom Smp. 138—143° (zähflüssig). Die wässrige Phase enthielt freie Essigsäure. Das Pulver zeigte mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  folgende Färbungen: orange (1—5'), orange-lila (10—30'), dunkel-lila (40—80'), violett (2—3 Std.); es war leicht löslich in Methanol und Aceton, und eine solche Lösung konnte ohne Fällung mit viel Äther verdünnt werden.

Die Fraktionen 15 und 16 (140 mg, eluiert mit reinem Chloroform) liessen sich aus organischen Lösungsmitteln zunächst ebenfalls nicht kristallisieren. Aus Methanol-Wasser durch Abkochen des Methanols und Reiben nach Erkalten wurden 15 mg farblores Pulver (Smp. 150—154°) erhalten. Dieses lieferte aus Methanol-Äther 10 mg rohes Acetat Nr. 842 (siehe unten) vom Smp. 250—270°.

Die Fraktionen 17—21 (total 291 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 1—3% Methanolgehalt) kristallisierten nicht. Lösen in wenig Methanol, Zusatz von Wasser, rasches Wegkochen des Methanols und Ausreiben gab 160 mg farblores amorphes Pulver, Smp. 152—154° (zähflüssig). Die wässrige Lösung enthielt wieder freie Essigsäure. Das Pulver liess sich nicht kristallisieren. Färbung mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : gelb (1'), orange (2'), orange braun (5—30'), braun (60'), braun oliv-grau (2 Std.), hellgrün (3 Std.), olivgrau (4 Std.). Ähnliche Färbungen gibt Sarmentosid-D-acetat, doch liessen sich auch durch Impfen mit diesem Stoff keine Kristalle erhalten.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-(3:2)-Extrakts: 290 mg Material wurden in 1,8 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wie oben acetyliert und das Rohprodukt (260 mg) an 8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1—5 (eluiert mit Benzol-Chloroform bis zu 30% Chloroformgehalt) gaben nur 9 mg amorphes Eluat.

Die Fraktionen 6—7 (75 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 40:60) gaben aus Methanol nur eine gallertige Abscheidung.

Die Fraktionen 8—11 (total 42 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 40:60, reinem Chloroform und Chloroform mit 1% Methanol) kristallisierten nicht. Alle gaben mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dieselbe Färbung: gelb (1'), orange (2'), orangerot (5'), rotbraun (10'), lilabrun (30'), braungrau (1 Std.), grau (2 Std.).

Fraktion 12 (65 mg, eluiert mit Chloroform und 2% Methanol) kristallisierte nicht. Mit Wasser liess sie sich zu amorphem Pulver anreiben, Smp. 135—140° (zähflüssig) und zeigte mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die folgenden Färbungen: gelb (1—2'), gelbbraun (5'), hellbraun (10'), braun (30'), grau (60').

Fraktion 13 (28 mg, eluiert mit Chloroform und 4% Methanol) kristallisierte nicht und gab mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die folgenden Färbungen: gelb (1'), kastanienbraun (2—5'), dunkel-kastanienbraun (10—30'), dunkelbraun (60'), braunviolett (2 Std.).

Total wurden aus diesen Samen somit erhalten: 429 mg (= 0,43%) Sarmentocymarin, ca. 359 mg (= ca. 0,36%) Sarnovid, 50 mg (= 0,05%) Sarmentosid-C-acetat und 240 mg (= 0,24%) Sarmentosid-A-acetat.

Identifizierung des Sarmentocymarins: Aus Aceton-Äther farblose Körner, Smp. 209—211°,  $[\alpha]_D^{15} = -13,4^\circ \pm 1,5^\circ$  ( $c = 1,8666$  in Methanol).

18,678 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{15} = -0,25^\circ \pm 0,02^\circ$

4,028 mg Subst. gaben 9,954 mg  $\text{CO}_2$  und 3,172 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$  (534,67) Ber. C 67,39 H 8,67% Gef. C 67,44 H 8,81%

Authentisches Sarmentocymarin (I) sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen waren genau gleich.

Identifizierung des Sarnovids: Aus Aceton-Äther farblose Körner, Smp. 222—224°,  $[\alpha]_D^{15} = +8,0^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,9354$  in Methanol).

19,366 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{15} = +0,155^\circ \pm 0,02^\circ$

Authentisches Sarnovid (XII) sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen waren genau gleich.

Identifizierung des Sarmentosid-C-acetats: Aus Methanol farblose Nadeln mit Doppel-Smp. 185  $\rightarrow$  250–253°;  $[\alpha]_D^{16} = 0,0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9194$  in Chloroform).

9,200 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = 0,00^\circ \pm 0,02^\circ$

Authentisches Sarmentosid-C-acetat sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren gleich.

Identifizierung von Sarmentosid-A-acetat: Aus Methanol-Wasser farblose feine Nadeln, Smp. 163–165°;  $[\alpha]_D^{14} = -43,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,1842$  in Chloroform).

11,850 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{14} = -0,52^\circ \pm 0,02^\circ$

Authentisches Sarmentosid-A-acetat sowie die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren gleich.

Nebenprodukt A: Die 5 mg Rohkristalle gaben aus Methanol-Äther farblose, feine Nadeln; Smp. 300–304° (Zers.). *Keller-Kiliani*-Reaktion: negativ, *Legal*-Reaktion: positiv (orange), *Raymond*-Reaktion: positiv, Färbung mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos (2'), gelblich (5'), blassbraun (30'), hell graubraun (1 Std.), blassgrau (2 Std.).

Acetat Nr. 842: Aus reinem Methanol 7 mg farblose grobe Nadeln, Smp. 280–282°,  $[\alpha]_D^{17} = -30,3^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,6600$  in Chloroform).

6,604 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{17} = -0,20^\circ \pm 0,02^\circ$

3,643 mg Subst. gaben 7,878 mg CO<sub>2</sub> und 2,265 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>46</sub>H<sub>64</sub>O<sub>20</sub> (936,97) Ber. C 58,96 H 6,38% Gef. C 59,01 H 6,96%

*Raymond*-Reaktion: positiv, Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos (1'), blassgelb (2'), blassorange (5'), blassorange-lila (10'), blasslila (30'), blass violettgrau (1 Std.); deutlich verschieden von Sarmentosid-E-acetat. Die Mischprobe mit Sarmentosid-E-acetat (Smp. 288–290°) schmolz bei 250–260°. Die Mischprobe mit Sargenosid-hexacetat (XI) („Sarmentosid-B-acetat“) schmolz bei 253–268°.

#### Analyse der Samenprobe aus Senegal ohne Fermentierung.

Es diente dazu genau dasselbe als Nr. MPD 50 bezeichnete Samenmuster, über dessen Analyse mit Fermentierung früher berichtet wurde<sup>1</sup>). Das Material wurde uns von den Herren Prof. *Th. Monot* und Dr. *A. Pitot* freundlichst zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine Samenprobe von *Strophanthus sarmentosus*, die chemisch ebenfalls zur Variante a) gehört, und die im März 1950 in der Umgebung von Dakar gesammelt worden war.

Extraktion: 100 g Samen wurden im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet (Gewichtsverlust 1,6 g), gemahlen und mit Petroläther entfettet. (27,1 g Petrolätherextrakt = fettes Öl, verworfen). Das entfettete Samenpulver wurde sofort in 200 cm<sup>3</sup> 95-proz. Alkohol bei 70° eingetragen, unter gelegentlichem Umschütteln ½ Std. stengelassen und abgenutscht. Der verbliebene Samenbrei wurde noch sechsmal analog mit wässrigem Alkohol von 50 bis 90% steigendem Alkoholgehalt bei 70° extrahiert, worauf er verworfen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden mit dem frisch aus 100 g Pb-acetat-trihydrat bereiteten Pb(OH)<sub>2</sub> 10 Min. energisch geschüttelt, abgenutscht und gut mit 50-proz. Alkohol gewaschen. Die Filtrate wurden mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH = 6 gebracht und unter Beibehaltung von diesem pH im Vakuum auf 100 cm<sup>3</sup> eingengt. Dann wurde mit 300 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt, durch ein mit gewaschenem Kieselgur (Hyflo Super Cel) gedichtetes Filter genutscht und mit Alkohol nachgewaschen. Das klare Filtrat wurde dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt und die Auszüge mit etwas 80-proz. Alkohol gewaschen. Der Petroläther hinterliess noch 0,9 g Öl (verworfen). Die alkoholischen Phasen wurden im Vakuum auf 100 cm<sup>3</sup> eingengt und diese Lösung wie üblich ausgeschüttelt. Erhalten wurden 0,195 g Ätherextrakt, 0,475 g Chloroformextrakt, 0,60 g Chloroform-Alkohol-2:1-Extrakt und (nach weiterem Einengen und Zusatz von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1,225 g Chloroform-Alkohol-3:2-Extrakt.

<sup>1</sup>) *J. v. Eeuw, F. Reber & T. Reichstein, Helv. 34, 413 (1951).*

Der Ätherextrakt gab aus Methanol-Äther (1:4) nur 8 mg Kristalle, Smp. 210—290° (Zers.). Durch Lösen in Dioxan, Filtrieren, Eindampfen im Vakuum und Zusatz von Methanol wurden daraus 4 mg kleine Drusen vom Smp. 290—298° erhalten. Löst sich in 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast nicht und wird dabei langsam schwarz. Auch nach Impfen liess sich kein Sarmientoeymarin erhalten. Auf eine Chromatographie wurde verzichtet.

Auch der Chloroformextrakt lieferte selbst nach Impfen mit Sarnovid keine Kristalle. Lösen in Methanol-Äther oder Aceton-Äther gab flockige oder gallertige Abscheidungen. Auf Chromatographie wurde vorläufig verzichtet.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-2:1-Extrakts: Die 600 mg Material wurden in 2 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,5 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (730 mg) gab aus Methanol Kristalle mit Doppel-Smp. 130—135° → 205°. Sie wurden wieder mit den Mutterlaugen vereinigt und das Ganze (730 mg) an 25 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1—3 (total 28 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 2—4% Chloroformgehalt) gaben aus Methanol-Äther eine gallertige Abscheidung, Smp. 250—275°; Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : rot (1'), rotlila (2'), lila (5'), lila-hellbraun (10—30'), hell graubraun (1 Std.), rötlich braungrau (1½ Std.), violettgrau (2 Std.).

Fraktion 4 (174 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 95:5) gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 90 mg Nadeln, Smp. 200—205° (Sintern etwas bei 135°). Färbung mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : farblos (1'), gelbbraun (2—5'), dunkel-braunoliv (10'), olivgrün (20'), grasgrün (30—60'), graugrün (2 Std.). Aus Aceton oder Aceton-Äther wurden nur Gallerten erhalten.

Die Fraktionen 5—14 (total 206 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 6—70% Chloroformgehalt und (Frakt. 14) mit reinem Chloroform) gaben alle aus Methanol-Äther zunächst Kristallgemische. Umkristallisieren aus Aceton gab 30 mg rohes Sargenosid-hexacetat (XI) (= „Sarmentosid-B-acetat“) vom Smp. 260—270°.

Die weiteren Fraktionen 15—24 gaben keine Kristalle mehr.

Untersuchung des Chloroform-Alkohol-3:2-Extraktes: Die 1,225 g Material wurden mit 3,6 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2,4 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid<sup>1)</sup> wie oben acetyliert und das Rohprodukt (970 mg) an 30 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die Fraktionen 1—3 (200 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 4—15% Chloroformgehalt) gaben aus Methanol-Äther 60 mg gallertige Kristalle, Smp. 275—285°; Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleich wie analoges Material aus Fraktionen 1—3 des acetylierten 2:1-Extraktes (siehe oben).

Die Fraktionen 4 und 5 (205 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform von 30 und 60% Chloroformgehalt) gaben aus Methanol 115 mg Sargenosid-hexacetat (XI) (= „Sarmentosid-B-acetat“) vom Smp. 273—282° und noch 25 mg etwas weniger reine Kristalle.

Die Fraktionen 6—10 (total 257 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 40:60 und reinem Chloroform) gaben keine Kristalle.

Die Fraktionen 11—15 (total 174 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 1—6% Methanolgehalt) kristallisierten nicht. Anreiben mit Wasser gab amorphes Pulver, Smp. 150—152° (zähflüssig), das mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  folgende Färbungen lieferte: orange (1—10'), orangebraun (30'), graubraun (60'), grünlichgrau (2 Std.).

Die Fraktionen 16—20 gaben noch 46 mg amorphes Material.

Totalausbeute bei diesem Versuch somit 170 mg (= 0,17%) Sargenosid-hexacetat; der wahre Gehalt dieser Samen dürfte etwas höher sein, da die verwendete Methode (ohne Vorhydrolyse) den Stoff im Gemisch mit sehr vielen anderen Polyglykosiden liefert, was die Trennung erschwert.

Sargenosid-hexacetat (XI) (= „Sarmentosid-B-acetat“): Aus Methanol-Äther feine Nadeln, Smp. 273—282° (Zers.),  $[\alpha]_D^{16} = -11,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,0485$  in Chloroform).

<sup>1)</sup> Durch ein Versehen ist hier zu wenig Acetylierungsgemisch verwendet worden.

Gewichtsverlust bei Trocknung 1,67%.

10,490 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = -0,12^\circ \pm 0,02^\circ$

4,586 mg Subst. gaben 10,020 mg CO<sub>2</sub> und 2,934 mg H<sub>2</sub>O (A. P.)

5,913 mg Subst. verbr. 1,960 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C<sub>48</sub>H<sub>68</sub>O<sub>20</sub> (965,02) Ber. C 59,74 H 7,10 –OCH<sub>3</sub> 3,22%

Gef. „ 59,63 „ 7,16 „ 3,43%

Das früher als „Sarmentosid-B-acetat“ beschriebene Präparat und die Mischprobe schmolzen genau gleich. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren genau gleich.

Sarnovid-triacetat (Smp. 282°) gibt mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls gleiche Färbungen, hingegen gab die Mischprobe eine deutliche Depression; sie schmolz bei 245–270°.

Sargenosid-diacetat (X) (= „Sarmentosid B“): 167 mg Sarmentosid-B-acetat wurden in 35 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit der Lösung von 200 mg KHCO<sub>3</sub> in 15 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und 8 Tage bei 20° stehengelassen. Die wie früher durchgeführte Aufarbeitung gab 149 mg Rohprodukt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol-Äther gab 80 mg feine Nadeln in Drusen mit Doppel-Smp. 210–215° → 260–263°. Nach weiterem Umkristallisieren wurde nur noch der obere Smp. beobachtet;  $[\alpha]_D^{16} = +1,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,1056$  in Aceton).

11,063 mg zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +0,015^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung: 9,09; 10,2%. C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>O<sub>16</sub> · 4 H<sub>2</sub>O Ber. 8,29%

3,950 mg Subst. gaben 8,711 mg CO<sub>2</sub> und 2,697 mg H<sub>2</sub>O (A. P.)

4,765 mg Subst. verbr. 1,16 cm<sup>3</sup> 0,01-n. NaOH (Acetylbest.)<sup>1)</sup> (M. S.)

C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>O<sub>16</sub> (796,88) Ber. C 60,28 H 7,59 CH<sub>3</sub>CO 10,80%

Gef. „ 60,18 „ 7,64 „ 10,48%

Das früher als „Sarmentosid B“ bezeichnete Präparat sowie die Mischprobe schmolzen gleich.

Der Stoff lässt sich aus Wasser bereits mit reinem Chloroform leicht ausschütteln.

Spaltungsversuch mit Strophanthobiase: a) *Mit Kristallen*. 57 mg krist. Sargenosid-diacetat (X) wurden in 30 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, abgekühlt, mit 1 g Strophanthobiase aus den Samen von Strophanthus kombé<sup>2)</sup> und 2 Tropfen Toluol versetzt und 50 Std. bei 34° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt, mit 40 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum auf 5 cm<sup>3</sup> eingengt und dreimal mit je 40 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 56 mg Rückstand, der aus Methanol-Äther wieder 30 mg reine Kristalle vom Smp. 260–264° lieferte; Mischprobe mit Sargenosid-diacetat ebenso.  $[\alpha]_D^{18} = +4,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,2903$  in Aceton). Die mit Chloroform ausgeschüttelte wässrige Phase reduzierte *Fehling'sche* Lösung nur spurenweise.

Zur Sicherheit wurden 7 mg der Kristalle mit 120 mg Pyridin und 80 mg Acetanhydrid 40 Std. bei 32° acetyliert. Das rohe Acetat (9 mg) gab aus Methanol-Äther feine Nadeln, Smp. 263–275° (Zers.);  $[\alpha]_D^{17} = -13^\circ \pm 3^\circ$ . Die Mischprobe mit Sargenosid-hexacetat (XI) gab keine Depression, wohl aber diejenige mit Sarnovid-triacetat.

b) *Aus Mutterlaugen*. 50 mg Sargenosid-diacetat (Mutterlaugen, aber aus reinem Sargenosid-hexacetat stammend) wurden analog behandelt und gaben dasselbe Material zurück (teilweise kristallisierend). Die wässrige Phase enthielt nur Spuren Zucker (aus Strophanthobiase stammend).

<sup>1)</sup> Verseifung nach K. Freudenberg & E. Weber, Angew. Ch. **38**, 280 (1925), durch halbstündiges Kochen mit p-Toluolsulfosäure in Alkohol. Freisetzen der Essigsäure nach Spezialvorschrift von E. Wiesenerger (mit saurem Kunsthaz austauscher), die später publiziert wird.

<sup>2)</sup> J. Schmutz & T. Reichstein, Pharm. acta Helv. **22**, 351 (1947).

Spaltungsversuch mit Schneckenferment: a) *Mit Kristallen*. 50 mg krist. Sargenosid-diacetat (regeneriert von Strophanthobiaséversuch) wurden in 30 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, abgekühlt, mit 100 mg Schneckenferment-Trockenpräparat<sup>1)</sup> und 2 Tropfen Toluol versetzt und 68 Std. bei 34° stengelassen. (Die Lösung reagierte deutlich sauer auf Lackmus.) Die Aufarbeitung wie beim Strophanthobiaséversuch und zweimaliges Ausschütteln mit je 40 cm<sup>3</sup> Chloroform gab nur 14 mg Material. Dann wurde noch zweimal mit Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt, wobei noch 31 mg resultierten. Das Material liess sich nicht kristallisieren und war viel stärker wasserlöslich als das krist. Diacetat. Es dürfte entweder freies Sargenosid oder ein Monoacetat vorgelegen haben. Die wässrige Phase reduzierte *Fehling'sche* Lösung nur spurenweise.

b) *Mit Mutterlauge*. 50 mg der amorphen Anteile aus Strophanthobiaséversuch wurden gleich behandelt und gaben 40 mg Reaktionsprodukt. Sie wurden mit den 45 mg des Parallelversuches vereinigt.

Spaltungsversuch mit Enzym aus den Samen von *Adenium multiflorum*. Die 85 mg (Sargenosid oder ein Monoacetat) aus beiden Schneckenfermentansätzen wurden in 15 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit 200 mg Fermentpräparat<sup>2)</sup> aus *Adenium multiflorum* und 2 Tropfen Toluol versetzt und 6 Tage bei 32–34° stengelassen. Dann wurde mit 30 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol versetzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 5 cm<sup>3</sup> eingengt und dreimal mit je 30 cm<sup>3</sup> Chloroform-Alkohol (2:1) ausgeschüttelt. Die mit wenig Sodalösung und Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 68 mg Rückstand, der nicht kristallisierte. Die wässrige Phase reduzierte *Fehling'sche* Lösung nur spurenweise.

*Reacetylierung*. Die 68 mg Glykosid aus dem Spaltversuch mit *Adenium-multiflorum*-Enzym wurden mit 300 mg abs. Pyridin und 200 mg Acetanhydrid 15 Std. bei 32° stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 89 mg Rohprodukt, das leicht kristallisierte, aber zur Sicherheit an 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde.

Die Fraktionen 1–6 (eluiert mit Benzol-Chloroform bis zu 30% Chloroformgehalt) gaben 10 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 7–13 (76 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform, reinem Chloroform und Chloroform mit 1 und 2% Methanol) gaben aus Methanol-Äther 20 mg reinstes Sargenosid-hexacetat, Smp. 272–281°, sowie 48 mg schlechter schmelzende Kristalle.

Die weiteren Fraktionen 14–20 gaben nur noch 2 mg amorphes Material.

Das aus Frakt. 7–13 erhaltene Sargenosid-hexacetat zeigte  $[\alpha]_D^{16} = -11,9^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,9323$  in Chloroform). Die Mischprobe mit authentischem Material gab keine Depression.

Krist. Sarmenticocymarin-diacetat (II): 500 mg Sarmenticocymarin (I) vom Smp. 200–210° wurden in 3 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 14 Std. bei 32° stengelassen. Übliche Aufarbeitung lieferte 645 mg Rohprodukt (auf Diacetat berechnet 578,5 mg), das nicht kristallisierte.

317 mg davon (als trockener, amorpher Schaum) wurden in 1 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und das Methanol bei 100° weggekocht. Die Lösung war jetzt essigsauer. Es wurde im Vakuum ganz eingedampft und bei 0,02 Torr getrocknet. Der Rückstand (304 mg) wurde erneut in Methanol gelöst, mit Wasser versetzt und erwärmt, wobei Kristallisation eintrat (die Lösung wurde nicht mehr sauer). Nach Abkühlen und Abnutschen Smp. 215–220°. Nochmals aus Methanol-Wasser feine Prismen, Smp. 221–222°,  $[\alpha]_D^{19} = -12,0^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,9125$  in Aceton).

19,137 mg zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = -0,23^\circ \pm 0,02^\circ$

Trocknung zur Analyse 3 Std. bei 80°.

2,579 mg Subst. gaben 6,227 mg CO<sub>2</sub> und 2,019 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>10</sub> (618,74) Ber. C 65,99 H 8,14% Gef. C 65,89 H 8,33%

<sup>1)</sup> H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **34**, 46 (1951).

<sup>2)</sup> A. Hunger & T. Reichstein, *Helv.* **33**, 1993 (1950).

*Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau); Färbung mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : violett (30''), violettgrau (1'), violettbraun (2'), braungrau (5'), braun mit Olivstich (10'), grau mit Olivstich (30'), grau (60'). Das UV.-Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 217  $\text{m}\mu$  und  $\log \epsilon = 4,23$ . Der Stoff kristallisierte sehr langsam auch aus feuchtem Methanol-Äther.

11-Dehydro-sarmentocymarin (III). 445 mg wasserfreies Sarmentocymarin wurden in 5  $\text{cm}^3$  Eisessig kalt gelöst und in 6 Portionen mit insgesamt 6  $\text{cm}^3$  2-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung (= 120 mg  $\text{CrO}_3$ , entspr. 1,73 0-Äquiv.) versetzt. Verbrauch der ersten Portion in 2', der zweiten nach 5', der dritten nach 5', der vierten nach 8' und der fünften nach 12'. Die letzte Portion wurde nicht mehr völlig verbraucht, es war nach 4 Std. noch  $\text{CrO}_3$  nachweisbar. Nun wurde mit 1 Tropfen  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung versetzt und aufgearbeitet (Ausschütteln mit Chloroform-Äther). Das neutrale Rohprodukt (355 mg) kristallisierte, wurde zur Reinigung aber an 11 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert.

Die mit Benzol-Äther und reinem Äther eluierten Fraktionen 1–4 gaben nur 5 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 5–13 (285 mg), eluiert mit Äther und Äther-Methanol von 1–4% Methanolgehalt, kristallisierten aus Aceton-Äther oder Methanol-Äther nur sehr langsam in langen Nadeln, rascher aus Methanol-Wasser in wolligen Nadeln, Smp. roh 120–123°, Ausbeute 218 mg.

Die weiteren Fraktionen 14–18 gaben nur noch 44 mg amorphes Material. Hauptprodukt zur Analyse nochmals aus Methanol-Wasser kristallisiert, wollige Nadeln, Smp. 130–137°,  $[\alpha]_D^{19} = -7,2^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,9444$  in Aceton).

19,456 mg Subst. zu 1,0006  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = -0,13^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 3,84%, 3,22%.

4,050 mg Subst. gaben 10,030 mg  $\text{CO}_2$  und 3,044 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (A. P.)

3,480 mg Subst. gaben 8,600 mg  $\text{CO}_2$  und 2,640 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_8$  (532,65) Ber. C 67,64 H 8,33% Gef. C 67,58 H 8,41%  
 „ „ 67,44 „ 8,49%

*Keller-Kiliani*-Reaktion: positiv (blau); Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast gleich wie Sarmentocymarin, aber zuletzt violettgrau (1–2 Std.). Das UV.-Absorptionsspektrum ist im theoret. Teil wiedergegeben.

In einem zweiten Versuch wurden 535 mg Sarmentocymarin mit insgesamt 5  $\text{cm}^3$  2-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung (= 100 mg  $\text{CrO}_3$ ) oxydiert, die portionenweise innerhalb 10 Min. zugegeben wurden. Nach insgesamt 20' war fast alle  $\text{CrO}_3$  verbraucht. Es wurden wenige Tropfen Methanol zugegeben und  $\frac{1}{2}$  Std. später aufgearbeitet. Das Rohprodukt (440 mg) gab aus Methanol-Wasser 295 mg Kristalle, Smp. 130–137°.

Acetat IV. 32 mg 11-Dehydro-sarmentocymarin (III) in 0,3  $\text{cm}^3$  abs. Pyridin und 0,2  $\text{cm}^3$  Acetanhydrid 16 Std. bei 30° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 38 mg Sirup, der zunächst nicht kristallisierte. Er wurde in wenig Methanol gelöst und dieses nach Zugabe von Wasser rasch weggekocht. Nach Abkühlen harzige Fällung, die beim Verreiben pulvrig wurde. Die wässrige Lösung zeigte essigsäure Reaktion. Das abgenutzte Pulver gab aus Aceton-Äther (1:10) 25 mg feine Nadeln, Smp. 216–218°,  $[\alpha]_D^{14} = -13,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,8994$  in Aceton).

9,000 mg Subst. zu 1,0006  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{14} = -0,122^\circ \pm 0,02^\circ$

3,879 mg Subst. gaben 9,486 mg  $\text{CO}_2$  und 2,795 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_9$  (474,69) Ber. C 66,87 H 8,07% Gef. C 66,74 H 8,06%

Die Mischprobe mit Sarmentocymarin-diacetat (II) gab eine starke Schmelzpunktsniedrigung.

Sarmentogenin-11-monoacetat (V): 260 mg Sarmentocymarinacetat (II) vom Smp. 221–222° wurden in 12  $\text{cm}^3$  Methanol gelöst, mit 12  $\text{cm}^3$  0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt

und 30 Min. unter Rückfluss gekocht<sup>1)</sup>. Die Aufarbeitung gab 226 mg neutrales Rohprodukt, aus feuchtem Methanol-Äther 103 mg Kristalle, Smp. 134—137°. Die Mutterlauge (123 mg) enthielt noch Methylsarmentosid-acetat, das sich im Hochvakuum abdestillieren liess, der Rückstand (92 mg) kristallisierte nicht, doch konnte nach Dehydrierung mit  $\text{CrO}_3$  noch etwas 3-Dehydro-sarmentogenin-11-monoacetat (VI) daraus gewonnen werden.

Die Rohkristalle gaben aus feuchtem Methanol-Äther rhombische Plättchen Smp. 136—138°,  $[\alpha]_D^{16} = +7,20 \pm 1^\circ$  ( $c = 2,0893$  in Aceton).

20,996 mg zu 1,0006  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{16} = +0,15^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 3,56; 3,32%, für 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  ber. 4,00%.

3,996 mg Subst. gaben 10,144 mg  $\text{CO}_2$  und 3,090 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

4,344 mg Subst. gaben 11,010 mg  $\text{CO}_2$  und 3,304 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (A. P.)

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$  (432,54) Ber. C 69,44 H 8,39%  
Gef. „ 69,28; 69,17 „ 8,65; 8,51%

Färbung mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wie Sarmentogenin: hellgelb  $\rightarrow$  blaugrün. Das früher als „Sarmentosegenin-B“ bezeichnete Präparat und die Mischprobe schmolzen genau gleich; auch die Farbreaktionen mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren gleich.

3-Dehydro-sarmentogenin-11-monoacetat (VI): 134 mg rohes Sarmentogenin-11-monoacetat (V) in 2  $\text{cm}^3$  reinstem Eisessig mit 1  $\text{cm}^3$  2-proz.  $\text{CrO}_3$ -Eisessig-Lösung (= 20 mg  $\text{CrO}_3 = 0,96$  0-Äquiv.) versetzt, die nach 35 Min. verbraucht war. Es wurden noch 0,25  $\text{cm}^3$  (= 5 mg  $\text{CrO}_3$ ) zugegeben, die nach 3 Std. noch nicht verbraucht waren. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methanol wurde 12 Std. stengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 125 mg Rohprodukt, das aus Methanol-Äther sofort kristallisierte. Aus Aceton-Äther Nadeln, Smp. 250—253° (Zers.);  $[\alpha]_D^{15} = +19,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,0223$  in Aceton).

10,230 mg Subst. zu 1,0006  $\text{cm}^3$ ;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{15} = +0,20^\circ \pm 0,02^\circ$

3,738 mg Subst. gaben 9,520 mg  $\text{CO}_2$  und 2,637 mg  $\text{H}_2\text{O}$  (OAB)

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (430,52) Ber. C 69,74 H 7,96% Gef. C 69,50 H 7,89%

Farbreaktion mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : schwach graubraun (10—30'), hell zitronengelb (1—2 Std.).

Semicarbazon. 18 mg 3-Dehydro-sarmentogenin-acetat (VI) in 0,5  $\text{cm}^3$  Methanol mit 0,45  $\text{cm}^3$  Semicarbazid-acetat-Lösung (bereitet durch Verreiben von 50 mg Semicarbazid-chlorhydrat mit 75 mg Na-acetat-trihydrat, Zusatz von 1  $\text{cm}^3$  Methanol und Filtration) versetzt und 15 Std. bei 30° stengelassen. Zusatz von wenig Wasser und langsames Eindunsten gab Kristalle. Mit Wasser gewaschen, Smp. roh 252—255°, fast unlöslich in Methanol. Aus Chloroform-Alkohol durch Einengen farblose Prismen, Smp. 255—257° (Zers.). Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz bei 218—235°.

3,699 mg Subst. gaben 0,278  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  (24°, 743 Torr) (OAB)

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}$  (487,59) Ber. N 8,62% Gef. N 8,44%

11-Dehydrosarmentogenin (VII): 200 mg 11-Dehydrosarmentocymarin (III) vom Smp. 130—137° wurden in 10  $\text{cm}^3$  Methanol gelöst, mit 10  $\text{cm}^3$  0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum entfernt, wobei das Genin VII auskristallisierte. Es wurde abgenutscht, mit Wasser, dann mit Methanol-Äther (1:3) gewaschen, Ausbeute 117 mg vom Smp. 240—250°. Die Mutterlaugen wurden im Vakuum von Methanol befreit,  $\frac{1}{2}$  Std. auf 50° erwärmt, abgekühlt und zweimal mit Chloroform-Äther ausgeschüttelt. Diese Auszüge gaben nach Waschen und Trocknen noch 27 mg rohes Genin.

<sup>1)</sup> Eine Probe rohes amorphes Sarmentocymarinacetat (siehe oben) wurde unter gleichen Bedingungen sehr unvollständig gespalten.

Die saure wässrige Phase wurde wie üblich<sup>1)</sup> auf Zucker aufgearbeitet und gab 40 mg bei 0,01 Torr destillierten Sirup, der aus wenig abs. Äther nach Impfen mit D-Sarmentose sofort kristallisierte, Smp. 74–77°, Mischprobe ebenso.

Das rohe Genin wurde zur Reinigung in Dioxan-Methanol gelöst, die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft und der sirupöse Rückstand in Aceton gelöst. Farblose Stäbchen, Smp. 252–253°;  $[\alpha]_D^{19} = +10,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8943$  in Methanol).

8,949 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +0,095^\circ \pm 0,02^\circ$

3,996 mg Subst. gaben 10,440 mg CO<sub>2</sub> und 3,000 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> (388,49) Ber. C 71,10 H 8,30% Gef. C 71,30 H 8,40%

Der Stoff ist in den meisten Lösungsmitteln recht schwer löslich. Farbreaktion mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos, dann schwach gelb.

*Acetat* (VIII). 100 mg 11-Dehydrosarmentogenin (VII) wurden mit 600 mg abs. Pyridin und 400 mg Acetanhydrid 16 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung gab 128 mg Rohprodukt, das zunächst nicht kristallisierte. Es wurde in wenig Methanol gelöst, mit Wasser versetzt und das Methanol weggekocht. Die wässrige Phase reagierte sauer. Es wurde im Vakuum ganz eingedampft. Der Rückstand (115 mg) kristallisierte jetzt aus Aceton-Äther leicht. Grobe Körner, Smp. 207–208° (opak bei 160–170°),  $[\alpha]_D^{20} = +18,2^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2,0024$  in Aceton).

20,036 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +0,365^\circ \pm 0,02^\circ$

4,069 mg Subst. gaben 10,398 mg CO<sub>2</sub> und 2,887 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (430,52) Ber. C 69,74 H 7,96% Gef. C 69,74 H 7,94%

Lösung in 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: farblos bis schwach gelblich.

Ein Versuch zur Umsetzung mit Semicarbazidacetat (siehe bei VI) gab nur unverändertes Ausgangsmaterial.

3-Carbomethoxy-sarmentogenin. 130 mg Sarmentogenin (bei 0,02 Torr getrocknet) in 1,3 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst, bei 0° mit 260 mg Chlorameisensäure-methylester vermischt, bei 20° geschüttelt, wobei die ausgefallenen Salze langsam in Lösung gingen und 12 Std. bei 20° stehengelassen. Aufarbeitung der orange-rosa Lösung (mit Chloroform) gab 117 mg Rohprodukt, aus dem sich durch Kristallisation 78 mg unverändertes Sarmentogenin isolieren liessen. Die Mutterlauge (95 mg) wurde an 3 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert.

Die Fraktionen 1–3 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 8–30% Chloroformgehalt) gaben nur 4 mg öliges Material.

Die Fraktionen 4–6 (41 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform 1:1 und reinem Chloroform) gaben aus Methanol-Äther 26 mg Plättchen vom Smp. 220–235°.

Die Fraktionen 7–9 (total 30 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol von 1 bis 4% Chloroformgehalt) gaben aus Methanol-Äther noch 14 mg Sarmentogenin.

Die aus den Fraktionen 4–6 erhaltenen Kristalle wurden zur Analyse nochmals aus Chloroform-Äther, Aceton und Methanol-Äther umkristallisiert. Plättchen, Smp. 225–235° (opak bei ca. 150°),  $[\alpha]_D^{21} = +11,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,3404$  in Chloroform).

13,412 mg zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{21} = +0,155^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung: 4,38%.

3,561 mg Subst. gaben 8,699 mg CO<sub>2</sub> und 2,594 mg H<sub>2</sub>O (A. P.)

C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> (448,54) Ber. C 66,94 H 8,09% Gef. C 66,66 H 8,15%

Aus Aceton oder Chloroform-Äther kristallisierte der Stoff in Nadeldrusen, die gleich schmolzen, aber vorher nicht opak wurden. Färbung mit 84-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: gelb → grün.

3-Carbäthoxy-sarmentogenin: 150 mg Sarmentogenin in 1,5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin mit 0,6 cm<sup>3</sup> Chlorameisensäure-äthylester genau wie oben umgesetzt und aufgearbeitet, gaben 210 mg teilweise krist. Rückstand, der an 6,3 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde.

<sup>1)</sup> Siehe beispielsweise J. P. Rosselet & A. Hunger, Helv. **34**, 1036 (1951).



Die Fraktionen 1—2 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 8—15% Chloroformgehalt) gaben nur 3 mg amorphes Material.

Die Fraktionen 3—4 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 30 und 60% Chloroformgehalt) gaben 83 mg fast farbloses Eluat, das bisher nicht kristallisierte. Möglicherweise lag der Dicarbäthoxyester vor.

Fraktion 5 (72 mg, eluiert mit reinem Chloroform) gab aus Chloroform-Äther 45 mg des gesuchten Esters vom Smp. 223—227°.

Die weiteren Fraktionen 6—13 (total 24 mg) gaben nur noch Spur von Kristallen.

Die Kristalle aus Fraktion 5 gaben aus Chloroform-Äther oder Chloroform-Benzol längliche, sechseckige Plättchen, Smp. 229—231°;  $[\alpha]_D^{19} = +13,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,0875$  in Chloroform).

10, 882 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{19} = +0,15^\circ \pm 0,02^\circ$

3,981 mg Subst. gaben 9,820 mg CO<sub>2</sub> und 2,976 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> (462,56) Ber. C 67,50 H 8,28% Gef. C 67,32 H 8,37%

3-Carbobenzoxysarmentogenin: 150 mg Sarmentogenin (bei 0,02 Torr getrocknet) in 1 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin bei 0° mit 1 cm<sup>3</sup> der Lösung von 860 mg Chlorameisensäure-benzylester in Toluol versetzt und wie oben weiter behandelt. Das Rohprodukt (220 mg) wurde mit Petroläther angerieben, wobei sich 53 mg petrolätherlösl. Material entfernen liess. Der Rest (167 mg) gab aus Methanol 77 mg Sarmentogenin. Die Mutterlauge (90 mg) wurde mit analogem Material aus einem zweiten Ansatz vereinigt und das Ganze (200 mg) an 6 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert.

Die Fraktionen 1 und 2 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 15 und 30% Chloroformgehalt) gaben 33 mg petrolätherlösl. Öl (verworfen).

Die Fraktionen 3—5 (72 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform (2:3) und reinem Chloroform) gaben aus feuchtem Äther 27 mg des gesuchten Esters, Smp. 207—212°.

Die weiteren Fraktionen lieferten noch total 78 mg Material und daraus 43 mg krist. Sarmentogenin.

Die Kristalle aus Frakt. 3—5 wurden zur Analyse noch aus Methanol mit viel feuchtem Äther umkristallisiert. Feine, zu Drusen vereinigte Nadeln, Smp. 214—216° (opak bei 100—130°),  $[\alpha]_D^{18} = +13,3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9384$  in Aceton).

9,390 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{18} = +0,125^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung: 3,20; 3,72%. Für 1 H<sub>2</sub>O ber. 3,32%.

3,901 mg Subst. gaben 10,140 mg CO<sub>2</sub> und 2,690 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

2,535 mg Subst. gaben 6,600 mg CO<sub>2</sub> und 1,800 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub> (524,63) Ber. C 70,96 H 7,68%

Gef. „ 70,94; 71,05 „ 7,72; 7,95%

3-Carbobenzoxysarmentogenin: 26 mg 3-Carbobenzoxysarmentogenin in 0,3 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei 0° langsam mit 0,17 cm<sup>3</sup> 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lösung (= 3,4 mg CrO<sub>3</sub>) versetzt. Das Chromtrioxyd war nach 5 Min. verbraucht, worauf noch 0,08 cm<sup>3</sup> derselben Lösung (= 1,6 mg CrO<sub>3</sub>) zugegeben wurden, die erst nach 3 Std. verbraucht waren. Es wurde 1 Tropfen Methanol zugegeben und 12 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 22 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther grobe Nadeln, Smp. 186—187°,  $[\alpha]_D^{20} = +16,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9514$  in Aceton).

9,520 mg Subst. zu 1,0006 cm<sup>3</sup>;  $l = 1$  dm;  $\alpha_D^{20} = +0,16^\circ \pm 0,02^\circ$

4,072 mg Subst. gaben 10,599 mg CO<sub>2</sub> und 2,685 mg H<sub>2</sub>O (OAB)

C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> (522,61) Ber. C 71,24 H 7,33% Gef. C 71,03 H 7,38%

Die Analysen wurden teils im Mikrolabor der Organ.-chem. Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Herrn *A. Peisker-Ritter*, Brugg (*A.P.*) und bei Frau Dr. *M. Sobotka*, Graz (*M.S.*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Das Acetat des früher als „Sarmentosid B“ bezeichneten Diglykosids kann nur dann aus den Samen von *Strophanthus sarmentosus* (sowohl aus Senegal als auch aus Nordnigeria) erhalten werden, wenn die Aufarbeitung ohne Fermentierung durchgeführt wird; nach Fermentierung wird statt dessen das Monoglykosid Sarnovid erhalten. Die früher als „Sarmentosid B“ bezeichnete Verbindung ist ein Diacetat; das diesem zugrundeliegende Diglykosid, für das der Name Sargenosid vorgeschlagen wird, konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden. Von den Acetylgruppen des Sargenosid-diacetats (früher „Sarmentosid B“) haftet eine an der 11-ständigen HO-Gruppe des Sarmentogenins. Sarmentogenin-11-monoacetat (früher „Sarmentosigenin“) sowie einige weitere Derivate des Sarmentogenins und des Sarmentocymarins wurden bereitet.

Pharmazeutische Anstalt und Organisch-chemische Anstalt  
der Universität Basel.

---

## 198. Notiz über eine neue Synthese von Mezcalin, N-Methyl- und N-Dimethylmezcalin

von K. Banholzer, Tod W. Campbell und H. Schmid.

(13. VI. 52.)

In der letzten Zeit sind zu den zahlreichen Synthesen von Mezcalin<sup>1)</sup> zwei neue hinzugetreten, bei denen ein geeignetes Zwischenprodukt, wie 3,4,5-Trimethoxy- $\omega$ -nitrostyrol<sup>2)</sup> oder 3,4,5-Trimethoxyphenylacetonitril<sup>3)4)</sup>, mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Alkaloid reduziert wurde.

Wir haben nun auf eine weitere, einfache Art das Mezcalin herstellen können: 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid<sup>5)</sup> wurde mit Diazomethan in das Diazoketon I umgewandelt und dieses mit Ammoniak und Silbernitrat in das 3,4,5-Trimethoxy-phenylessigsäureamid (II) umgelagert. Beide Stoffe sind schon früher von K. H. Slotta & J. Müller beschrieben worden<sup>6)</sup>. Die Ausbeute an Amid II konnte aber

---

<sup>1)</sup> Vgl. die Zfssg. über Kakteenalkaloide von L. Reti in „Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe“, Bd. 6, Seite 242, Springer Verlag, Wien 1950; T. A. Henry, The Plant Alkaloids, Seite 156, London 1949.

<sup>2)</sup> F. Benington & R. D. Morin, Am. Soc. **73**, 1353 (1951).

<sup>3)</sup> M. U. Tsao, Am. Soc. **73**, 5495 (1951).

<sup>4)</sup> W. Block & K. Block, Angew. Ch. **64**, 166 (1952).

<sup>5)</sup> K. H. Slotta & H. Heller, B **63**, 3029 (1930).

<sup>6)</sup> Z. physiol. Ch. **238**, 14 (1936).