

β -Yohimbin-hydrochlorid: Aus Methanol rhombenförmige Blättchen. Smp. 294—299° (korr.) unter Zersetzung. Gewichtsverlust beim Trocknen im Hochvakuum bei 110°: 6,8%.

$C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$	Ber. C 64,52	H 6,96	O 12,28	N 7,17%
(390,9)	Gef. „ 64,73	„ 6,91	„ 12,18	„ 6,93%
$[\alpha]_D^{20} = +37^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,5$ in Wasser).				

Die Mikroanalysen wurden in unserm mikroanalytischen Laboratorium (Leitung: Dr. W. Schöniger) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wird die Isolierung von β -Yohimbin aus den Wurzeln von *Rauwolfia canescens* L. beschrieben.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
Sandoz, Basel.

66. 11-Episarmentogenin, Desarosid (11-Dehydro-sarmentoid) und 11-Episarmentoid.

Glykoside und Aglykone, 143. Mitteilung¹⁾²⁾

von O. Schindler.

(14. XII. 54.)

Die Reduktion von 11-Ketosteroiden mit katalytisch erregtem Wasserstoff³⁾, $LiAlH_4$ ⁵⁾, $LiBH_4$ ⁶⁾ und $NaBH_4$ ⁷⁾ führt vorwiegend zu 11 β -Oxyderivaten. Da von den genannten Reduktionsmitteln $NaBH_4$ die $\alpha\beta$ -ungesättigte Lactongruppierung des Cardenolid-systems am wenigsten angreift⁸⁾, verwendeten wir die Reaktion, um ausgehend von entsprechenden 11-Ketonen zu epimeren Sarmentogenin-Derivaten mit 11 β -ständiger Hydroxylgruppe zu gelangen.

Wir untersuchten die Reaktion vorerst am bekannten 11-Dehydro-sarmentogenin(I)^{a)}. Bei der Reduktion in Dioxan-Wasser nach der früher⁸⁾ angegebenen Vorschrift erhielten wir ein Gemisch, das neben unverändertem Ausgangsmaterial das gewünschte Reduktionsprodukt III enthielt. Die chromatographische Trennung der beiden Komponenten gelang nur unvollständig, konnte aber nach Acetylierung erreicht werden. Das so erhaltene Acetyl-11-episarmento-

¹⁾ 142. Mitteilung: H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 166 (1955).

²⁾ Die mit Buchstaben versehenen Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **26**, 586 (1943).

⁴⁾ L. F. Fieser & M. Fieser, Natural Products related to Phenanthrene, Reinhold Publ. Corp., New York, N.Y. 1949, p. 655.

⁵⁾ L. H. Sarett, M. Feurer & K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1777 (1951).

⁶⁾ N. L. Wendler, Huang-Minlon & M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3818 (1951).

⁷⁾ H. Heymann & L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5252 (1951).

⁸⁾ A. Hunger & T. Reichstein, Chem. Ber. **85**, 635 (1952).

genin (IV) zeigte im UV. nur noch die kurzwellige Absorption des Butenolidringes, während die Absorption der CO-Bande bei $296\text{ m}\mu$ verschwunden war. Der Stoff war ein Monoacetat und liess sich durch Dehydrierung mit CrO_3 in das bekannte Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin (II) überführen, was für die Konstitution beweisend ist.

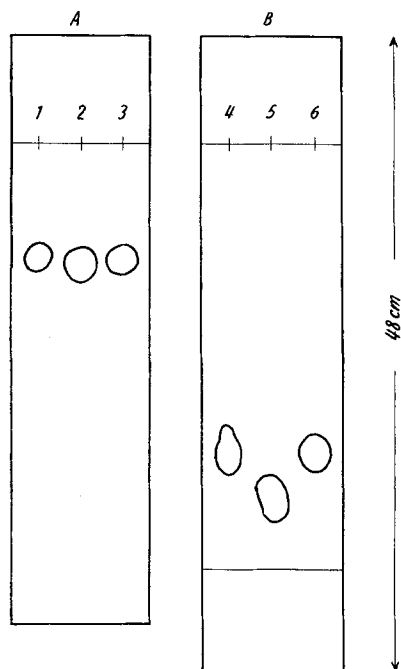


Fig. 1.

Papierchromatogramme.

A. Ruhende Phase: Formamid; bewegliche Phase: Chloroform; Dauer 24 Std.

1: 0,03 mg 11-Dehydro-sarmentogenin (I); 2: 0,03 mg 11-Episarmentogenin (III); 3: 0,03 mg Sarmentogenin.

B. Ruhende Phase: Wasser; bewegliche Phase: n-Butanol-Toluol-(1:1); die Front des Lösungsmittels ist in der Figur eingezeichnet.

4: 0,03 mg 11-Episarnovid (X); 5: 0,03 mg Desarosid (VII); 6: 0,03 mg Sarnovid (V).

Um zu einem 11-epimeren Sarmentogenin-glykosid zu gelangen, unterwarfen wir zunächst Sarnovid (V)^{a)} einer partiellen Dehydrierung mit CrO_3 in Eisessig unter ähnlichen Bedingungen, wie sie sich für die Bereitung von I bewährt hatten^{a)}. Es gelang dabei, in recht befriedigender Ausbeute ein krist. Glykosid zu erhalten, dem nach den folgenden Reaktionen die Formel VII zukommen muss. Da dieser Stoff inzwischen auch aus einem Naturprodukt isoliert werden konnte⁹⁾, soll er mit einem Trivialnamen als Desarosid bezeichnet

^{a)} Der Stoff wurde aus den Samen von *Strophanthus Vanderystii* Staner isoliert, vgl. spätere Mitteilung von H. Lichti, Ch. Tamm & T. Reichstein.

werden. Das Glykosid zeigte im UV. neben der kurzwelligen Absorption des Butenolidringes die Absorption einer Carbonylbande bei $298\text{ m}\mu$. Es wurde als kristallisiertes Diacetat VIII und Dibenzolat IX charakterisiert. Die Reduktion von VII führten wir wieder mit NaBH_4 in Dioxan-Wasser durch, wobei wir den Überschuss an Reduktionsmittel und die Reaktionszeit gegenüber dem Versuch mit I vergrösserten. Die Chromatographie des rohen Reduktionsproduktes gab als einzig fassbares Kristallisat 11-Episarnovid (X). Der Stoff zeigte im UV. keine Absorption der CO-Bande mehr. Die entstandene 11β -ständige Hydroxylgruppe bildete unter milden Bedingungen keine Acylderivate; die Analysen des kristallisierten Acetates XI und Benzoates XII stimmten mit den Werten für Diacylderivate überein. Bei der CrO_3 -Oxydation des Acetates XI wurde Diacetyl-desarosid (VIII) erhalten.

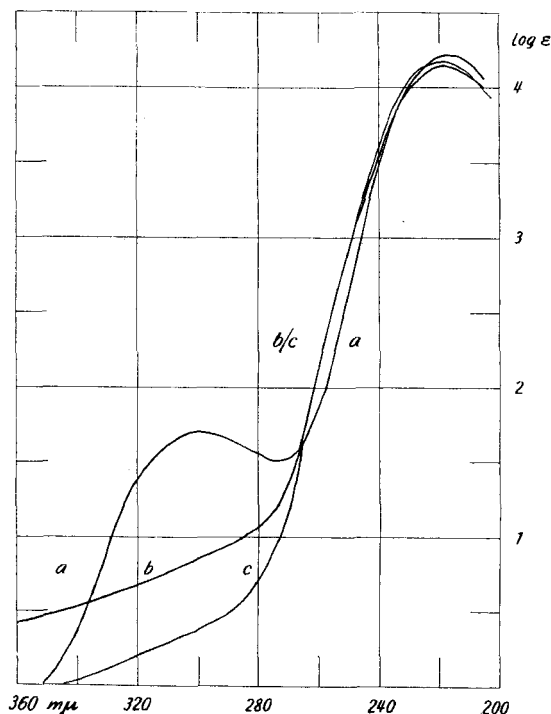
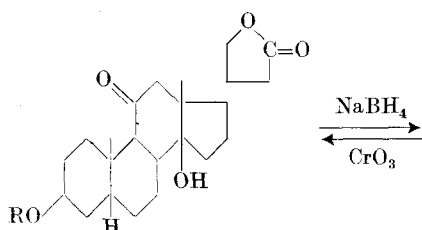


Fig. 2.

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

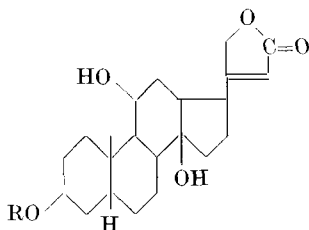
- a) Desarosid (VII); Maxima bei $217\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,22$; $298\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1,69$, berechnet auf $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_6$.
- b) 11-Episarnovid (X); Maximum bei $219\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,19$, berechnet auf $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6$.
- c) Acetyl-11-episarnomentogenin (IV); Maximum bei $219\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,17$, berechnet auf $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$.

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem „Unicam SP 500“-Quarz-Spektrophotometer.



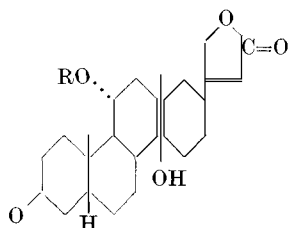
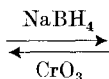
I (R = H) 11-Dehydro-sarmentogenin
F. 252° [+ 11 Me]^{a)}

II (R = Ac)
F. 207° [+ 18 An]^{a)}



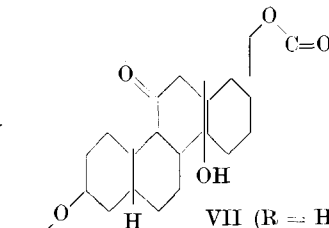
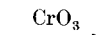
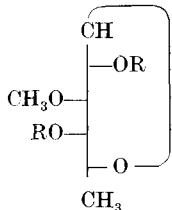
III (R = H) 11-Episarmentogenin
(nicht rein isoliert)
F. 252—258° [+ 29,2 Me]^{b)}

VI (R = Ac)
F. 244—255° [+ 24,6 Chf]^{b)}



V (R = H)
Sarnovid
F. 225° [+ 9 Me]^{c)}

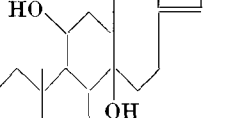
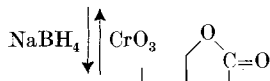
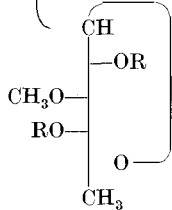
VI (R = Ac)
F. 238° [+ 8 Me]^{c)}



VII (R = H) Desarosid
F. 265—268°
[+ 6,7 Me]^{b)}

VIII (R = Ac) Diacetyl-
desarosid
F. 248—250°
[- 4,8 Chf]^{b)}

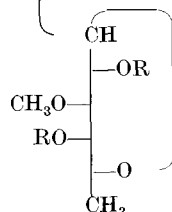
IX (R = Bz)
F. 321—324°
[+ 31,5 Chf]



X (R = H)
11-Episarnovid
F. 156—159°
[+ 18,8 Me]^{b)}

XI (R = Ac)
F. 268—290°
[+ 17,0 Chf]^{b)}

XII (R = Bz)
F. 308—312°
[+ 50,9 Chf]^{b)}



^{a)} J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 35, 1560 (1952).

^{b)} Vgl. exper. Teil dieser Arbeit.

^{c)} F. Reber & T. Reichstein, Helv. 34, 1477 (1951).

Ac = CH₃CO—; Bz = C₆H₅CO—.

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehungen für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Me = Methanol; An = Aceton; Chf = Chloroform.

Im Papierchromatogramm waren die Unterschiede in den Laufgeschwindigkeiten zwischen dem 11-Keto-Derivat und den entsprechenden beiden epimeren 11-Oxy-Derivaten in den untersuchten Systemen sehr gering (vgl. Fig. 1). Im Formamid-System war eine Unterscheidung der drei Genine überhaupt nicht möglich, im System Wasser-Butanol-Toluol liess sich aber eine deutliche Trennung von Desarosid und Sarnovid erzielen¹⁾.

Der Unterschied der molekularen Drehungen $\Delta[M]_D$ ($11\beta - 11\alpha$) von 11-Episarnovid (X) und Sarnovid (V) beträgt nur $+65,4^0 \pm 29^0$. Er ist somit bei diesem C/D-cis-verknüpften Steroid geringer als in der Cholansäure-Reihe²⁾ oder bei Derivaten der $\Delta 4-3$ -Ketosteroide³⁾.

Herr Dr. K. K. Chen hatte die Freundlichkeit, die Toxizitäten von VII und X an der Katze zu bestimmen⁴⁾. Die dabei erhaltenen Werte sind in der Tab. 1 zusammengestellt, wobei zum Vergleich auch der früher publizierte Wert⁵⁾ für Sarnovid angeführt ist.

Tabelle 1.
Toxizitäten der drei Glykoside.

Substanz	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg
Sarnovid (V)	10	$0,1489 \pm 0,0107$
11-Episarnovid (X)	10	$0,3984 \pm 0,0359$
Desarosid (VII) ⁵⁾	5	$0,5958 \pm 0,1372$

Die Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. T. Reichstein ausgeführt; ich bin ihm für sein Wohlwollen und zahlreiche Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200^0 ca. $\pm 2^0$, darüber ca. $\pm 3^0$. Substanzproben zur Bestimmung der optischen Drehung und zur Aufnahme der UV.-Absorptionsspektren wurden 45 Min. bei 60^0 und 0,01 Torr getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform-Äther (oder Chloroform), Waschen mit Wasser, 2-n. HCl (bei CrO_3 -Oxydationen mit 2-n. H_2SO_4), 2-n. Na_2CO_3 und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Alle

¹⁾ Vgl. auch Diss. H. Lichti, die später erscheint.

²⁾ H. L. Herzog, M. A. Jevnik & E. B. Hershberg, J. Amer. chem. Soc. **75**, 269 (1953), fanden $+120^0$.

³⁾ S. H. Eppstein, P. D. Meister, D. H. Peterson, H. C. Murray, H. M. Leigh, D. A. Lytle, L. M. Reineke & A. Weintraub, J. Amer. chem. Soc. **75**, 408 (1953), fanden $+143^0$ bis $+200^0$.

⁴⁾ Wir möchten Herrn Dr. K. K. Chen, Indianapolis, auch hier für seine Hilfe bestens danken.

⁵⁾ Herr Dr. K. K. Chen bemerkte hiezu: "But your 11-Dehydrosarnovide is apparently very unstable, because after the first cat was injected several other cats failed to die with dilutions prepared from the same stock solution. Thus it was necessary, to prepare fresh solutions for each cat." Auf was dieser Effekt zurückzuführen ist, kann nicht angegeben werden, da Desarosid (VII) kaum weniger beständig ist als Sarnovid (V) und 11-Episarnovid (X).

Chromatogramme wurden nach dem Durchlaufverfahren¹⁾ ausgeführt. Al_2O_3 ohne Anwendung von Säure vom Alkali befreit²⁾. Ausführung der Papierchromatogramme³⁾ und der Tüpfelprobe mit *Raymond*-Reagens³⁾ vgl. frühere Angaben.

11-Episarmentogenin (III): 150 mg 11-Dehydrosarmentogenin (I) wurden in 10 cm³ frisch über Na destilliertem Dioxan gelöst und mit 2 cm³ Wasser versetzt. Dazu wurde die frisch bereitete Lösung von 30 mg NaBH_4 in 3 cm³ 80-proz. Dioxan gegeben und 17 Std. bei 20° verschlossen stehengelassen. Dann wurde mit 5 Tropfen 2-n. H_2SO_4 versetzt (Gasentwicklung) und nach Zusatz von 10 cm³ Wasser im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt. Die eingengte Lösung wurde mit 400 mg Mannit, 10 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 und 10 cm³ Methanol 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum wurde die wässrige Lösung 4 mal mit je 40 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen wurden der Reihe nach mit je 8 cm³ 2-n. Na_2CO_3 (zweimal) und Wasser (einmal) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (154 mg) gab aus Methanol-Äther 138 mg Kristalle, Smp. 253–256°. Durch Umkristallisieren aus Methanol-Äther stieg der Smp. auf 256–286°. Eine Probe dieser Kristalle zeigte im UV. noch starke Absorption der CO-Bande ($\log \epsilon = 1,42$ bei 298 m μ).

91 mg davon wurden an 2,7 g Al_2O_3 chromatographiert; zum Nachwaschen dienten je 10 cm³ der in Tab. 2 angeführten Lösungsmittel.

Tabelle 2⁵⁾.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Me-Äther
1–3	Bz-Chf-(75:25)	2	amorph
4–12	Bz-Chf-(50:50)	48	22 mg Smp. 284–293°
13–14	Chf	37	28 mg Smp. 235–245°, letzte Reste bis 250°
15–16	Chf	3	2 mg Smp. 232–245°
17–18	Chf-Me-(98:2)	1	amorph
19	Chf-Me-(50:50)	2	amorph

Die Kristalle aus den Fraktionen 4–12 waren nach Smp. und Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 mit 11-Dehydro-sarmentogenin (I) identisch.

Die Kristalle aus 13–14 wurden aus Methanol-Äther umkristallisiert. Prismen, Smp. 252–258°; $[\alpha]_D^{25} = +29,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0715$ in Methanol); 9,96 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{25} = +0,294^\circ \pm 0,02^\circ$.

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet (Schweinchen).

3,948 mg Subst. gaben 10,263 mg CO_2 und 3,110 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (390,48) Ber. C 70,74 H 8,77% Gef. C 70,94 H 8,81%

Die Substanz zeigte in Alkohol immer noch zwei Maxima bei 218 m μ ($\log \epsilon = 4,22$) und 296 m μ ($\log \epsilon = 1,23$), enthielt somit immer noch etwas 11-Keto-Derivat.

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 (von Sarmentogenin verschieden): gelb (0'), gelb, rotvioletter Rand (15'), rotviolett (30'), rotviolett bläulich (60'), grün (2 Std).

¹⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Transact. Farad. Soc. **7**, 305 (1949).

²⁾ Nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **27**, 1292 (Fussnote 2) (1944), aber bei 185° reaktiviert.

³⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

⁴⁾ E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **37**, 680 (1954).

⁵⁾ Hier und in Tab. 3 gelten die folgenden Abkürzungen: Bz = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol.

Acetyl-11-episarmentogenin (IV). 48 mg rohes 11-Episarmentogenin (III) vom Smp. 232—245° (entspr. Kristallen aus Fr. 13—16 des Chromatogramms, Tab. 2), wurden 30 Min. bei 50° und 0,01 Torr getrocknet, in 0,6 cm³ Pyridin gelöst, mit 0,5 cm³ Acetanhydrid versetzt und 16 Std. auf 37° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 59 mg neutrales Rohprodukt, das an 2 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Eluieren dienten je 6 cm³ der in Tab. 3 angeführten Lösungsmittel.

Tabelle 3.

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfdruckstand	
		Menge in mg	Habitus, bei Kristallen Smp. aus Aceton-Äther
1—6	Bz-Chf.(75:25)	0,5	amorph
7—8	Bz-Chf.(50:50)	12	Smp. 209—213°, Acetyl-11-dehydrosarmentogenin
9—12	Bz-Chf.(50:50)	26	Smp. 249—260°
13—16	Bz-Chf.(20:80)	23	Smp. 240—260°
17—18	Chf	1	amorph
19—20	Chf-Me-(99:1)	0,5	amorph
21	Chf-Me-(50:50)	0,5	amorph

Die Kristalle aus Fraktionen 7—8 erwiesen sich nach Smp. und Misch-Smp. als identisch mit Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin (II).

Die Kristalle aus 9—16 erwiesen sich untereinander als identisch; sie waren in Methanol und Chloroform schwer löslich. Aus Chloroform-Äther wurden Spiesse erhalten, die bei 235° opak wurden und bei 244—255° (letzte Reste bis 260°) schmolzen; $[\alpha]_D^{24} = +24,6^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,74667$ in Chloroform).

7,52 mg Subst. zu 1,0071 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +0,184^\circ \pm 0,02^\circ$

3,669 mg Subst. 3 Std. bei 0,01 Torr und 120° getrocknet gaben 0,102 mg Gewichtsverlust, entspr. 2,78%

3,567 mg Subst. gaben 9,137 mg CO₂ und 2,683 mg H₂O (A. P.)

C₂₅H₃₈O₆ (432,54) Ber. C 69,43 H 8,39% Gef. C 69,90 H 8,42%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄ (von Diacetyl-sarmentogenin verschieden) farblos (0'), hellblau (2—60'), farblos (90'—3 Std.). Mit konz. H₂SO₄: gelbbraun (0—2'), gelbbraun rotvioletter Rand (20'), rötlichbraun (30'), rosa (45'), violettgrün (90'), grünlich (3 Std.). UV.-Absorptionsspektrum siehe Kurve c in Fig. 2.

Oxydation von 3-Acetyl-11-episarmentogenin (IV) zu Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin (II). 20 mg Acetyl-11-episarmentogenin (IV) wurden in 2 cm³ gegen CrO₃ beständigem Eisessig gelöst und mit 0,15 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung versetzt (entspr. 3,0 mg CrO₃ oder 1 Äquivalent Sauerstoff). Nach 2 Std. bei 20° war das CrO₃ verbraucht; es wurden noch 0,05 cm³ der gleichen CrO₃-Lösung zugeetzt, die dann innerhalb von 3 Std. nicht mehr verbraucht wurden. Nach Zusatz von 0,5 cm³ Methanol wurde 19 Std. bei 20° stehengelassen und dann wie üblich aufgearbeitet. 20 mg neutrales Rohprodukt gaben aus Aceton-Äther nach Animpfen mit Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin (II) 15 mg Prismen, Smp. 213—214,5°; $[\alpha]_D^{25} = +18,9^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,2977$ in Aceton).

13,07 mg Subst. zu 1,00713 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{25} = +0,245^\circ \pm 0,02^\circ$

Die Mischprobe mit authentischem Acetyl-11-dehydro-sarmentogenin (II) gab keine Depression.

Desarosid (VII): 268 mg Sarnovid (V) vom Smp. 214—220° wurden in 5 cm³ gegen CrO₃ beständigem Eisessig gelöst und innerhalb 2 Std. mit insgesamt 2,5 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (entspr. 50 mg CrO₃ oder 1,5 Äquivalent Sauerstoff) ver-

setzt. Dann wurden 5 cm³ Methanol zugegeben und nach 2 Std. wie üblich aufgearbeitet. Es wurden dabei 234 mg neutrales Rohprodukt und 1 mg Säuren (aus Soda-Auszug, verworfen) erhalten. Die neutralen Anteile gaben aus Aceton-Äther 163 mg farblose Nadeln, Smp. 255–260°. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Äther wurden farblose, feine, verfilzte Nadeln vom Smp. 265–268° erhalten; $[\alpha]_D^{27} = +6,7^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9786$ in Methanol).

9,68 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{27} = +0,066^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen), Gewichtsverlust 3,60%.

4,337 mg Subst. gaben 10,480 mg CO₂ und 3,230 mg H₂O (OAB)

5,060 mg Subst. verbr. 2,810 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₃₀H₄₄O₉ (548,65) Ber. C 65,67 H 8,08 OCH₃ 5,66%

Gef. „ 65,94 „ 8,33 „ 5,74%

Das UV.-Absorptionsspektrum und die biologische Wirksamkeit sind im theoretischen Teil wiedergegeben. Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0'), hellgelb (3–25'), hellviolett (80'–2 Std.), verblasst, Spur violett (6 Std.); mit konz. H₂SO₄: gelb (0'), intensiv gelb (3–15'), dunkelgelb (25'), gelbbraun (80–100'), schmutzig orange (6 Std.).

Diacetyl-desarosid (VIII). 58 mg Desarosid (VII) wurden 30 Min. bei 60° und 0,01 Torr getrocknet, in 4 cm³ Pyridin und 3 cm³ Acetanhydrid gelöst und 48 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 69 mg neutrales Rohprodukt, das aus Aceton-Äther 48 mg farblose, zugespitzte Prismen, Smp. 243–246°, lieferte. Durch Umkristallisieren aus Methanol-Äther stieg der Smp. auf 248–251°; $[\alpha]_D^{27} = -4,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,103$ in Chloroform).

10,91 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{27} = -0,053^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet (Schweinchen), Gewichtsverlust 0,63%.

4,403 mg Subst. gaben 10,458 mg CO₂ und 3,106 mg H₂O (OAB)

C₃₄H₄₈O₁₁ (632,72) Ber. C 64,54 H 7,65% Gef. C 64,82 H 7,89%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0'), hellgelb (3'), blassgelb (15–25'), hellviolett (80–120'), verblasst, Spur violett (6 Std.); mit konz. H₂SO₄: gelb (0'), intensiv gelb, grauer Rand (3'), graugelb (15') bräunlich mit Violettstich (25'), schmutzigviolett (80'), dunkelbraun (120'), verblasst, gelbbraun (6 Std.).

Dibenzoyl-desarosid (IX): 30 mg Desarosid (VII) wurden in 0,7 cm³ Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,15 cm³ Benzoylchlorid versetzt, 2 Std. bei 0° und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 0,5 cm³ Methanol zugesetzt und 2 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 71 mg neutrales Rohprodukt, das an 2 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Die mit Benzol-Chloroform (1:1) abgelösten Fraktionen (69 mg) gaben aus Methanol-Äther 56 mg Kristalle vom Smp. 310–320°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther lieferte farblose, lange, viereckige Blättchen, Smp. 321–324°, $[\alpha]_D^{26} = +31,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,193$ in Chloroform).

11,80 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{26} = +0,376^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P₂O₅ getrocknet.

4,160 mg Subst. gaben 10,620 mg CO₂ und 2,650 mg H₂O (OAB)

C₄₄H₅₂O₁₁ (756,86) Ber. C 69,82 H 6,93% Gef. C 69,67 H 7,13%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0'), hellgelb (3–25'), graubraun (80'), grünlich (120'), verblasst, grünolett (6 Std.); mit konz. H₂SO₄: gelb (0'), intensiv gelb (3'), orange (15'), braungelb (25'), graubraun (80'), grünlich (120'), verblasst, gelbbraun (6 Std.).

11-Episarnovid (X). 180 mg Desarosid (VII), in 6 cm³ Dioxan und 1,5 cm³ Wasser gelöst, wurden zu 60 mg NaBH₄ in 2,5 cm³ Dioxan und 0,5 cm³ Wasser gegeben

und 40 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 4 Tropfen 2-n. H_2SO_4 (Gasentwicklung) und 7 cm³ Wasser zugesetzt und im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingedampft. Nach Zusatz von 500 mg Mannit in 7 cm³ Methanol und 0,35 cm³ 2-n. H_2SO_4 wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Methanols im Vakuum wurde die wässrige Lösung fünfmal mit je 30 cm³ Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösungen wie üblich neutral gewaschen. Trocknen und Eindampfen gab 227 mg neutrales Rohprodukt. Dieses wurde an 7 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Chloroform, Chloroform-Methanol-(99,7 : 0,3), Chloroform-Methanol-(99,4 : 0,6) und Chloroform-Methanol-(98,8 : 1,2) eluierten Fraktionen (181 mg) gaben aus Aceton-Äther 160 mg Kristalle, die zwischen 145–155° schmolzen und untereinander identisch waren. Ein anderes kristallisiertes Produkt konnte nicht gefasst werden.

Die Kristalle liessen sich aus Methanol-Äther nicht umkristallisieren. Aus Aceton-Äther wurden kleine Nadeln oder Blättchen erhalten, die bei 156–159° zu einer zähen Schmelze zerflossen, die bis 200° nicht mehr fest wurde, $[\alpha]_D^{26} = +18,8^\circ \pm 2^\circ$, ($c = 1,1394$ in Methanol).

11,50 mg Subst. zu 1,0093 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{26} = +0,214^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 getrocknet (Schweinchen) Gewichtsverlust: 4,84%.

4,330 mg Subst. gaben 10,370 mg CO_2 und 3,331 mg H_2O (OAB)

4,918 mg Subst. verbr. 2,690 cm³ 0,02-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_9$	Ber. C 65,43	H 8,42	OCH_3 5,64%
(550,67)	Gef. „ 65,36	„ 8,61	„ 5,66%

Das UV.-Absorptionsspektrum und die biologische Wirksamkeit sind im theoretischen Teil wiedergegeben. Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0'), hellgelb, grauer Rand (5–20'), gelb, bräunlichgrauer Rand (25–35'), violett (95–215'); mit konz. H_2SO_4 : hellgelb (0'), zitronengelb (3'), orange, violetter Rand (13'), braungelb, violetter Rand (27'), violett (65'–7 Std.).

Diacetyl-11-episarnovoid (XI): 32 mg 11-Episarnovoid (X) wurden 20 Min. bei 70° und 0,01 Torr getrocknet, in 0,5 cm³ Pyridin und 0,3 cm³ Acetanhydrid gelöst und 16 Std. auf 38° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 37 mg neutrales Rohprodukt, das aus Aceton-Äther 25 mg feine verfilzte Nadeln vom unscharfen Smp. 267–287° lieferte. Der Smp. änderte sich auch nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton-Äther nicht; die reinste Probe schmolz zwischen 268–290°, $[\alpha]_D^{26} = +17,0^\circ \pm 2^\circ$, ($c = 0,92436$ in Chloroform).

9,33 mg Subst. zu 1,0093 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{26} = +0,157^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet (Schweinchen): Gewichtsverlust 3,38%.

4,049 mg Subst. gaben 9,561 mg CO_2 und 2,925 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_{11}$ (634,74) Ber. C 64,33 H 7,94% Gef. C 64,44 H 8,08%

Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (0–3'), hellgelb, Spur violett (13'), hellviolett (27–155'), verblasst (7 Std.); mit konz. H_2SO_4 : hellgelb (0'), zitronengelb (3'), orange, violetter Rand (13'), braungelb grauer Rand (27'), intensiv blauviolett (65'), blau (105–155'), grau (7 Std.).

Dibenzoyl-11-episarnovoid (XII): 20 mg 11-Episarnovoid (X) (Mutterlaugenprodukt) wurden 30 Min. bei 60° und 0,01 Torr getrocknet. Es wurde in 0,5 cm³ Pyridin gelöst, bei 0° mit 0,1 cm³ Benzoylchlorid versetzt, 3 Std. bei 0° und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 0,5 cm³ Methanol zugesetzt, und noch 2 Std. stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 31 mg neutrales Rohprodukt. Es wurde an 1 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (1 : 1) eluierten Fraktionen (17 mg) gaben aus Methanol-Äther 14 mg farblose Kristalle vom Smp. 300–305°. Umkristalli-

sieren aus Methanol-Äther gab farblose dreieckige Blättchen, Smp. 308–312°, $[\alpha]_D^{28} = +50,90 \pm 5^{\circ}$ ($c = 0,4479$ in Chloroform).

4,43 mg Subst. zu 0,98915 cm³, $l = 1$ dm, $\alpha_D^{26} = +0,228^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Zur Analyse wurde 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet.

2,260 mg Subst. gaben 5,730 mg CO₂ und 1,540 mg H₂O (OAB)

C₄₄H₅₄O₁₁ (758,87) Ber. C 69,63 H 7,17% Gef. C 69,19 H 7,63%

Farbreaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0–3'), hellgelb, Spur violett (13'), hellviolett (27'), hellgrau (65'), blaugrün (105–155'), verblasst (7 Std.); mit konz. H₂SO₄: farblos (0'), hellgelb (3'), hellgelb violetter Rand (13'), violett (27'), blau (65'), grün (105–155'), blaugrün (7 Std.).

Oxydation von Diacetyl-11-episarnovid (XI) zu Diacetyl-desarosid (VIII). 17 mg Diacetyl-11-episarnovid (XI) (Mutterlaugenprodukt) wurden in 1 cm³ gegen CrO₃ beständigem Eisessig gelöst und mit 0,14 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 5 Std. bei 20° war das CrO₃ verbraucht; es wurden noch 0,05 cm³ CrO₃-Lösung zugesetzt, die innerhalb einer Std. nicht mehr verbraucht wurden. Dann wurden 0,5 cm³ Methanol zugesetzt und 16 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 17 mg neutrales Rohprodukt, das aus Aceton-Äther 10 mg Kristalle vom Smp. 249–252°, $[\alpha]_D^{27} = -6,8^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,6369$ in Chloroform), und aus der Mutterlauge noch 4 mg weniger reines Material vom Smp. 238–245° lieferte. Die reinen Kristalle waren nach Mischprobe und Farbreaktion mit Schwefelsäure mit Diacetyl-desarosid (VIII) identisch.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor unseres Institutes (Leitung: E. Thommen) (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg (A.P.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Ausgehend von 11-Dehydro-sarmentogenin (I) wurde durch NaBH₄-Reduktion 11-Episarmentogenin (III) hergestellt, das als Acetat IV rein erhalten wurde. Sarnovid (V) wurde mit CrO₃ partiell zu 11-Dehydro-sarnovid (VII) oxydiert, das als Desarosid bezeichnet wird und das bei der Reduktion mit NaBH₄ 11-Episarnovid (X) lieferte.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

67. L'hédéracosite A, un nouvel hétéroside extrait du lierre (Hedera helix L.)

par J. J. Scheidegger et Emile Cherbuliez.

(22 VII 54)

Introduction.

Les divers emplois que la médecine populaire fit d'infusions et d'extraits de lierre, en particulier comme béchique, avaient, au siècle passé, suscité un certain nombre de recherches pour en identifier le principe actif. Le dernier chercheur qui, à notre connaissance, s'est occupé de ce sujet est *van der Haar*¹⁾, qui dès 1912 décrivit un

¹⁾ A. van der Haar, Arch. Pharmaz. **250**, 424 (1912); **251**, 650 (1913); Thèse, Berne 1913; Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 3142, 3148 (1921).