

Experimenteller Teil.

Kupplung mit 1-Naphtol. Zu einer Lösung von 0,04 Mol 2,4-Dinitranilin in 40 cm³ 95-proz. H₂SO₄ werden 40 cm³ 1-n. Nitrosylschwefelsäure (aus NaNO₂ und 95-proz. H₂SO₄) gegeben. In geschlossenem Gefäß über Nacht stehenlassen. Bei sofortiger Verwendung erfolgt starke Grünfärbung mit der Naphtollösung (Nitrosonaphtol mit nicht reagiertem Nitrit?).

Je ein Viertel dieser Lösung wird zu Lösungen (bzw. Suspensionen) von je 0,01 Mol 1-Naphtol in 50 cm³ 75-, 70-, 65- und 60-proz. H₂SO₄ bei 20° ± 1° gegeben. Im ersten Versuch (Totalkonzentration 81% H₂SO₄) erfolgt langsame, in allen andern Fällen rasche Kupplung (blaurote Färbung). In höher konzentrierter Säure ist die Reaktion unmessbar langsam.

Die Azokörper können durch Verdünnen mit Eis ausgeschieden und dann isoliert werden. 2,4-Dinitrobenzol-1,1'-azo-4'-naphtol: Smp. 278° (aus o-Dichlorbenzol).

Kupplung mit 1-Naphtylamin. Analoge Versuchsserie mit je 0,01 Mol 1-Naphtylamin. Erst im 3. Versuch (Totalkonzentration 74% H₂SO₄) erfolgt langsame, in 71-proz. H₂SO₄ rasche Kupplung (rote Färbung). Isolierung wie oben. Smp. 261–263° (unter Zersetzung, aus o-Dichlorbenzol).

SUMMARY.

This is a preliminary communication on azo couplings in sulphuric acid solution of high concentration. The reaction of the undissociated naphthol which is not measurable in aqueous solution of low acidity (because of the predominant naphtholate coupling) can be demonstrated in sulphuric acid solution of 73–81% H₂SO₄.

Wissenschaftliche Abteilung des Farbendepartements,
Ciba Aktiengesellschaft, Basel.

134. Sarmutosid und Musarosid. Glykoside der Samen von *Strophanthus sarmentosus* A.P.DC. 4. Mitteilung¹⁾.

Glykoside und Aglykone. 113. Mitteilung²⁾

von R. Richter, K. Mohr und T. Reichstein.

(10. VI. 53.)

Nach dem Gehalt an Glykosiden, also rein vom chemischen Standpunkt aus, konnten wir in der sehr polymorphen Art *Strophanthus sarmentosus* A.P.DC. bisher drei deutlich voneinander verschiedene Rassen oder Formen unterscheiden, die wir mangels einer geeigneten botanischen Klassierung vorläufig als „chemische Varianten“ bezeichnet haben³⁾.

¹⁾ 3. Mitteilung: Helv. **33**, 2154 (1950), vgl. ferner Helv. **34**, 413, 608, 1264, 1477 (1951), Pharm. acta Helv. **28**, 1 (1953).

²⁾ 112. Mitteilung: O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **36**, 1007 (1953).

³⁾ R. Schnell, J. v. Eww, R. Richter & T. Reichstein, im Druck.

a) Sarverogenin-liefernde Variante. Die Samen dieser Pflanzen liefern nach Fermentierung als charakteristische Glykoside (im Äther- und Chloroformextrakt) Sarverosid (ca. 0,1–0,2%) und Panstrosid (ca. 0,1–0,3%). Daneben geben sie aus den stark wasserlöslichen Anteilen (Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt) reichliche Mengen des Sarmentosid-Gemisches („Sarmentosid-A-Rohkristallisat“).

b) Sarmentogenin-liefernde Variante. Die Samen liefern nach Fermentierung als charakteristische Glykoside (im Äther- und Chloroformextrakt) Sarmentocymarin (ca. 0,4%) und Sarnovid (ca. 0,1%). In den wasserlöslichen Anteilen wieder reichlich Sarmentosid-Gemisch.

c) Glykosidarme Variante. Die Samen dieser Pflanzen gaben nach Fermentierung höchstens Spuren der oben genannten Glykoside, oft auch Spuren von Intermediosid, das in „a“ und „b“ bisher nicht aufgefunden wurde.

Die botanisch anerkannte¹⁾ Variante, *S. sarmentosus* var. *major* Dewèvre²⁾ gehört chemisch zu „Variante a“. Ob sich die chemischen „Varianten b“ und „c“ auch system. botanisch differenzieren lassen, müssen die Botaniker entscheiden. Bisher konnten den drei genannten „chemischen Varianten“ ungefähre Verbreitungsgebiete zugeordnet werden (*R. Schnell* und Mitarbeiter l. c.). Gelegentlich, aber selten, erhielten wir auch einzelne Samenproben von Pflanzen, die chemisch der „Variante a“ entsprachen, aus einem Gebiet, in dem sonst nur „Variante b“ angetroffen wurde. Ähnliches gilt für das Verbreitungsgebiet von „Variante c“, wo gelegentlich auch „Variante a“ oder „b“ angetroffen wurde. In einigen Fällen, besonders aus Grenzgebieten, wurden auch Samen erhalten, die chemisch einer Mischung oder Mischform von „a und b“ entsprachen³⁾. Wir haben in letzter Zeit auch eine grössere Anzahl Samenproben (über 50) von Einzelpflanzen⁴⁾ von *S. sarmentosus* erhalten⁵⁾, die hauptsächlich aus dem Verbreitungsgebiet der „Variante b“ stammten. Bei der Analyse dieser Samenproben fanden sich zwei, die chemisch völlig andere Resultate lieferten als die obengenannten drei „chemischen Varianten“. Wir berichten im folgenden über diese

¹⁾ Wir danken Herrn *J. Monachino*, Botanischer Garten New York, bestens für diese Angabe.

²⁾ *A. Dewèvre*, «*Les Strophanthus du Congo*». Journ. de Pharmacie d'Anvers, 1894, 428.

³⁾ *R. K. Callow*, *R. D. Meikle* & *D. A. H. Taylor*, Chem. & Industry 1951, 336. berichten beispielsweise über Proben solcher Samen aus Mittel-Nigeria. Vgl. auch *J. E. Bush* & *D. A. H. Taylor*, Biochem. J. 52, 643 (1952).

⁴⁾ An Stellen, wo *S. sarmentosus* nicht als Liane, sondern als Busch wächst, ist es oft unmöglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob es sich um Einzelpflanzen handelt. Ein solcher unentwirrbarer Busch kann gelegentlich auch aus mehreren Sämlingen entstanden sein, die zu einer kompakten Masse verschlungen sind.

⁵⁾ Resultat einer Expedition, über die später berichtet wird.

Resultate und bezeichnen diese zwei Pflanzen vorläufig als vierte „chemische Variante“.

d) Sarmutogenin-liefernde Variante. Der Standort der zwei einzigen Pflanzen, die bisher von diesem Typ aufgefunden wurden und die wir als Nr. KS 51-21 und Nr. KS 51-26 bezeichnen, liegt in einem Gebiet, in dem sonst „Variante b“ heimisch ist. (Vgl. Kartenskizze Fig. 1 und die darin eingezeichneten um- und dazwischenliegenden Fundstellen, die chemisch fast durchweg „Variante b“ entsprechen.)

Beschaffung des Ausgangsmaterials.

Die Samen von Nr. KS 51-21 und KS 51-26 wurden wie die meisten anderen von Einzelpflanzen stammenden Samen anlässlich einer Afrika-Expedition¹⁾ von den Herren *P. Kleiner* und Dr. *P. Speiser* im Frühjahr 1951 gesammelt. Über die zwei besonderen Pflanzen kann aus dem Protokoll folgendes entnommen werden:

Nr. KS 51-21. Gesammelt 18. April 1951, Tageszeit 11.00 h. Liane, ca. 10 Meter hoch und ca. 5 Meter breit, in einem Baum kletternd, über 50 Jahre alt, Zweige sehr stark vergraud, nicht mehr rankend, Lentizellenbildung mittel, Borkenbildung bis zu ca. 20 Jahre alten Stämmchen, ältere hatten keine Borken mehr. Trug weder Blätter noch Blüten. Früchte, insgesamt ca. 30, wovon 5 bereits ausgefliegen, alle stumpfwinklig. 301 g Samen (gereinigt und getrocknet) aus 23½ reifen Früchten geerntet (entspr. 12,8 g Samen pro ganze Frucht).

Boden: Trockener Lateritfelsen.

Luft: 38° und 35% relat. Feuchtigkeit um 11.00 h.

Höhe: Nach Höhenmesser ca. 150 m über Meer.

Umgebende Vegetation: Trockene Grasvegetation mit einzelnen Trockenbusch- und Baumgruppen.

Bemerkungen: Pflanze entsprach im Habitus der Nr. KS 51-17. Genauer Standort: An Strasse zwischen Kayes und Kita, ca. 50 km südlich Kayes, ca. 2 km südlich einer Bahnüberführung (Bahn läuft dort nordöstlich von Strasse) in kleiner Bachrinne zwischen Strasse und Bahn, welche von der Bahn mit einer Brücke überfahren wird, ca. 5 Meter östlich Strasse am Nordhang des Erosionsgrabens. Mit Zinketikette Nr. XXI und roter Farbe markiert.

Nr. KS 51-26. Gesammelt 20. April 1951. Tageszeit 09.15 h. Busch, ca. 3 Meter hoch und 4 Meter breit. Ein Trieb des rankenden Busches kletterte auf benachbarten Baum bis 7 Meter hoch (ergibt dort Gesamtbreite von 10 Metern). Alter über 20 Jahre, Zweige ca. 50% rankend, schnell vergraud, wenig Lentizellen, Borkenbildung stark, aber nicht an allen Stämmen. Trug keine Blätter, aber Blüten (geschätzte Blütezeit ca. 15. April-15. Mai). Blüten achsel- sowie endständig, 1-3 pro Blütenstand, Farbe wie üblich. Trug insgesamt 15 Früchte, alle reif. 215 g Samen (gereinigt und getrocknet) aus 13½ Früchten geerntet (entspr. 16 g Samen pro ganze Frucht).

Boden: Trockener Laterit.

Luft: 37° und 40% relative Feuchtigkeit (09.15 h).

Höhe: Nach Höhenmesser ca. 200 m ü. Meer.

¹⁾ Diese Expedition wurde durch Unterstützung seitens der Basler Behörden und grosszügige Mittel der *Laboratoires Ciba*. Lyon, der *Ciba-Aktiengesellschaft* Basel und der *N. V. Organon*, Oss, ermöglicht. Sehr wertvolle Hilfe erhielten die Teilnehmer auch von den französischen Kolonialbehörden und vom Institut Français d'Afrique Noire in Dakar, insbesondere von den Herren Prof. *Th. Monod* und Dr. *A. Pitot*. Allen diesen Gönnern sei auch hier der beste Dank ausgesprochen.

Umgebende Vegetation: Trockenwald mit Bäumen und Sträuchern.

Genauer Standort: An Strasse Kita-Bamako zwischen Bahnstation Badinko (Bahnkilometer 24 von Kita) und dem Flüsschen SE Badinko. Vor der ersten Haarnadelkurve, nördlich der Strasse.

Wie aus diesen Protokollen zu entnehmen ist, trugen die Pflanzen Nr. KS 51-21 und KS 51-26 zur Zeit der Samensammlung keine Blätter und nur KS 51-26 trug Blüten. Die Pflanzen wurden wie die

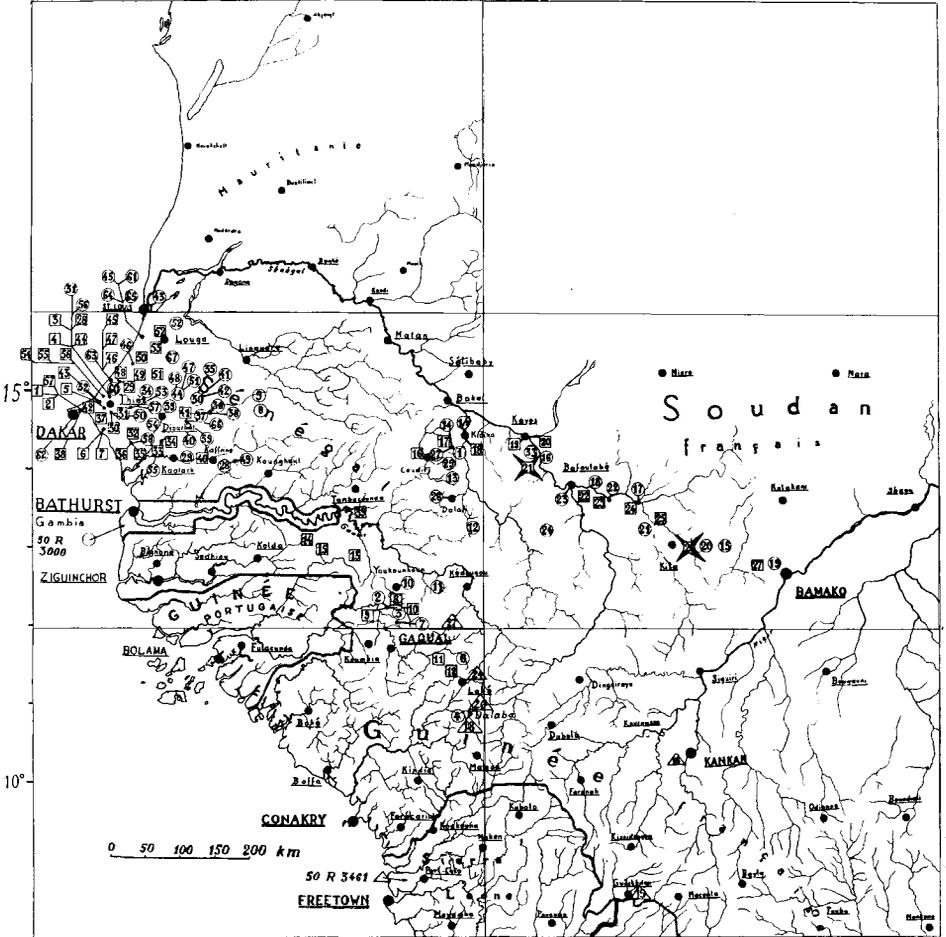


Fig. 1.

Fundstellen der Samenmuster von *Strophanthus sarmentosus* A.P.DC., die zur Analyse dienen.

○ = H. G. Muster (gesammelt von Pflanzengruppen, siehe spätere Mitteilung).

□ = K. S. Muster (gesammelt von Einzelpflanzen, siehe spätere Mitteilung).

△ = Muster von *R. Schnell* und andere.

✕ = Die zwei sarmentogenliefernden Samenproben K. S. 51-21 und K. S. 51-26, deren Untersuchung hier beschrieben wird.

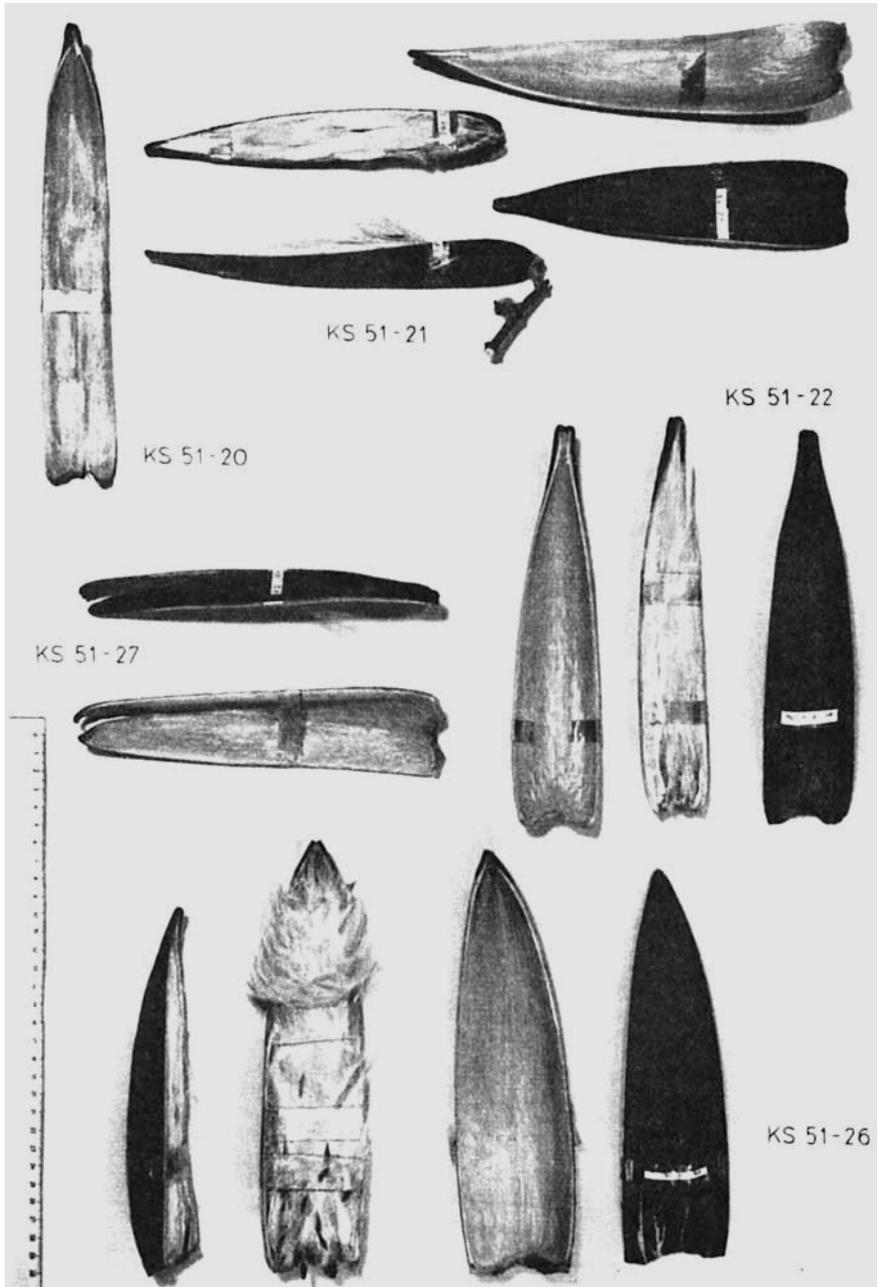


Fig. 2.

Volle Fruchthälfte sowie leere Pericarphälfte der Nummern K. S. 51--21, K. S. 51--26, K. S. 51--20, K. S. 51--27 und K. S. 51--22.

anderen mit Zinketiketten markiert, doch war es bisher leider nicht möglich, die Standorte nochmals aufzusuchen, um vollständigeres Herbarmaterial zu sammeln. Vorläufig kann lediglich gesagt werden, dass sich bisher keinerlei Merkmale finden liessen, durch die sich diese zwei Pflanzen von den anderen Exemplaren von *S. sarmentosus* aus dieser Gegend unterscheiden würden. — Es ist bisher auch völlig unsicher, ob diese zwei Pflanzen seltene Mutanten darstellen oder lediglich versprengte Vertreter einer Form, die in einer anderen, bisher noch nicht aufgefundenen Gegend in grösseren Beständen wächst.

Wie an anderem Ort erwähnt (*R. Schnell* und Mitarbeiter l. c.), unterscheiden sich die „chemischen Varianten a und b“ in der Regel besonders durch die Fruchtform und die Dicke des Pericarps. In Fig. 2 sind je zwei reife Fruchthälften von Nr. KS. 51–21 und Nr. KS. 51–26 abgebildet sowie zwei leere Pericarphälften. Als Vergleich entsprechendes Material der in der Nähe gesammelten Nr. KS. 51–20, KS. 51–22 und KS. 51–27, die durchweg zur sarmentogeninliefernden „Variante b“ gehören. In folgender Zusammenstellung

Nummer und abgebildetes Objekt	Chemische Klassierung	Länge in cm	Gewicht in g	Wandstärke des Pericarp in mm
K. S. 51–21	d			
obere volle Fruchthälfte		20	28	2,5
untere volle Fruchthälfte (mit Stiel)		21	24	2,0
obere leere Pericarphälfte		24	20	2,5
untere leere Pericarphälfte		20	13	2,5
K. S. 51–26	d			
linke volle Fruchthälfte		19,5	32	3,0
rechte volle Fruchthälfte		23,5	50	3,5–4
linke leere Pericarphälfte		23,5	30	3,5
rechte leere Pericarphälfte		21,5	25	3,5
K. S. 51–20	b ¹⁾			
leere Pericarphälfte		25	16	2,0
K. S. 51–27	b ²⁾			
obere leere Pericarphälfte		19	22	2,5–3,0
untere leere Pericarphälfte		20	23	2,5–3,0
K. S. 51–22	b ³⁾			
linke leere Pericarphälfte		22	19	2–2,5
volle Fruchthälfte (Mitte)		22	32	2,5
rechte leere Pericarphälfte		22	19	2–2,5

¹⁾ Gab 0,24% Sarmentocymarin

²⁾ Gab 0,30% Sarmentocymarin und 0,09% Sarnovid.

³⁾ Gab 0,63% Sarmentocymarin und 0,17% Sarnovid.

sind die charakteristischen Gewichte und Pericarpdicken angegeben. Es ergibt sich, dass die zwei sarmentogenin-liefernden Pflanzen sich nicht merklich von „Variante b“ unterscheiden.

Chemische Untersuchung.

Die Samen der genannten zwei Einzelpflanzen wurden genau wie die anderen Samenmuster nach Fermentierung¹⁾ untersucht. Beide gaben als Hauptkomponenten zwei neue Glykoside, die wir als Sarmutosid und Musarosid bezeichnen. In Samenprobe KS. 51–21 wurden daneben noch kleine Mengen Sarmentocymarin und Sarnovid aufgefunden. Diese liessen sich in KS. 51–26 nicht nachweisen, waren in kleiner Menge aber wahrscheinlich anwesend, da aus dieser Samenprobe etwas Sarmentogenin isoliert wurde. Aus den leicht wasserlöslichen Anteilen konnte weiter ein Kristallisat erhalten werden, das in seinen Eigenschaften dem Sarmentosid-A-Rohkristallisat²⁾ sehr ähnlich war. Aus diesem Kristallisat liessen sich nach Acetylierung reines Sarmentosid-A-acetat, Sarmentosid-C-acetat²⁾ und Sarmentosid-E-acetat²⁾ isolieren. Wahrscheinlich waren auch kleine Mengen Sarmentosid-D-acetat²⁾ vorhanden, die sich aber nicht in reiner Form fassen liessen.

Sarmutosid. Dieses Glykosid ist sehr schwer von Sarmentocymarin zu trennen und zu unterscheiden³⁾. Zum Nachweis und zur Unterscheidung erwies sich vorläufig die präparative Reinigung in möglichst analysenreiner Form als unumgänglich. Im Papierchromatogramm (mit Formamid als stationärer Phase) zeigten beide Glykoside praktisch dieselbe Laufgeschwindigkeit. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ sind fast identisch. Bei Anwendung von konz. H₂SO₄ ergeben sich aber deutliche Farbunterschiede. Sarmutosid (besonders nicht ganz reine Präparate) kann als Hydrat kristallisieren, das fast gleich schmilzt wie Sarmentocymarin-hydrat und bei der Mischprobe mit diesem keine Depression gibt. Unsere reinsten wasserfreien Präparate von Sarmutosid zeigten Smp. 250–252° (Zers.) und $[\alpha]_D^{20} = +10,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (in Methanol), doch ist es möglich, dass sie noch Spuren von Sarmentocymarin enthielten. Die Analysen von solchem Sarmuto-

¹⁾ In Variante a) liegen weder Sarmentocymarin noch Sarverosid als solche vor, sondern in Form zuckerreicherer Derivate, deren Trennung bisher nicht eingehend durchgeführt wurde. Vgl. *W. A. Jacobs & M. Heidelberger*, *J. Biol. Chem.* **81**, 765 (1929); *R. K. Callow & D. A. H. Taylor*, *Soc.* **1952**, 2299; *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 1560 (1952). Dasselbe dürfte für Sarverosid und Panstrosid in Variante c) zutreffen. Die nach Fermentierung fast quantitativ entstehenden Monoglykoside lassen sich viel leichter trennen. Das ist der Hauptgrund, warum wir für analytische Zwecke immer die Fermentierung anwenden.

²⁾ *F. Reber & T. Reichstein*, *Pharm. acta Helv.* **28**, 1 (1953).

³⁾ Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass auch andere Formen von *Strophanthus sarmentosus* (z. B. „Variante a“) kleine Mengen Sarmutosid enthalten, dessen Isolierung bisher nicht gelungen ist.

sid passten auf die Formel $C_{30}H_{44}O_9$ mit einer Methoxylgruppe. In Übereinstimmung mit dieser Formulierung waren die Abbauresultate (siehe später). Das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 3, Kurve 1) zeigte

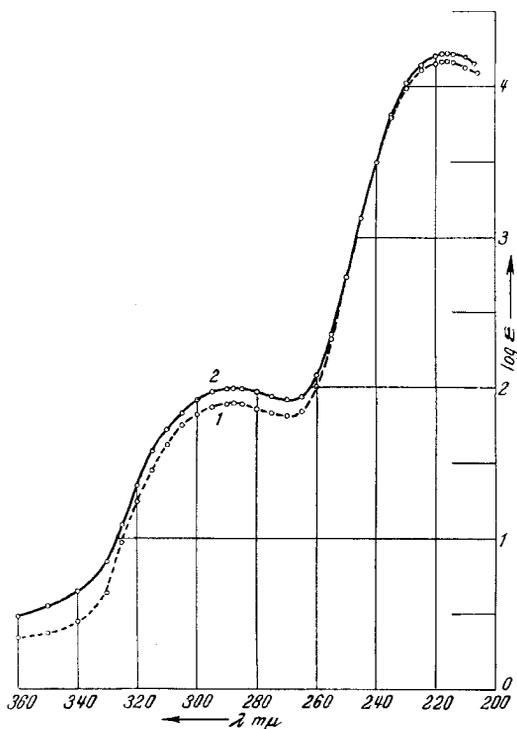


Fig. 3.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

Kurve 1 (gestrichelt) = Sarmutosid

Maxima bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,16$ und 288 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,89$. berechnet auf $C_{30}H_{44}O_9$ ²⁾.

Kurve 2 (ausgezogen) = Musarosid

Maxima bei 216 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,21$ und 288 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,99$.

ein Maximum bei 217 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,16$) und ein weiteres bei 287,5 $m\mu$ ($\log \epsilon = 1,89$), das auf eine Ketogruppe deutet. Ein ähnliches Spektrum zeigen Sarverosid³⁾ und andere Sarverogenin-glykoside. Sar-

¹⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller in einem „Beckman-Quartz-Spektrophotometer, Modell DU“.

²⁾ Das Maximum bei 217 $m\mu$ ist für diese Formel merklich zu niedrig. Da das verwendete Präparat rein war, vermuten wir, dass ein Fehler bei der Einwaage passiert ist. Für eine Wiederholung war kein Material mehr verfügbar. Wir glauben, dass die Kurve II für Musarosid richtiger ist, und dass die wahre Kurve des Sarmutosid mit Kurve II identisch sein sollte. Auf die Lage der Maxima, die in beiden Fällen dieselbe ist, hätte ein Wägefehler keinen Einfluss.

³⁾ A. Buzas, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **33**, 465 (1950).

mutosid gab positive *Keller-Kiliani*-Reaktion. Das Acetat und das Benzoat kristallisierten bisher nicht.

Musarosid. Dieses Glykosid zeigte grosse Ähnlichkeit mit Sarnovid. Bei der Chromatographie auf Papier (Formamid-Chloroform) wurden praktisch gleiche Laufstrecken erhalten. Die zwei Glykoside gaben aber bei der Mischprobe eine merkliche, wenn auch geringe Schmelzpunktserniedrigung. Auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren deutlich verschieden, da Musarosid farblos bleibt. Die Analysen passten auf die Formel $C_{30}H_{40}O_{10}$ mit einer Methoxygruppe, was durch Abbau (siehe später) bestätigt wurde. Das UV.-Absorptionsspektrum (Fig. 3, Kurve 2) war praktisch gleich wie bei Sarmutosid. Musarosid gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung. Es lieferte ein krist. Acetat, dessen Analysen auf ein Triacetat $C_{36}H_{50}O_{13}$ passten und das gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° längere Zeit beständig war.

Herr Dr. *Chen* hatte die Freundlichkeit, die Toxizität der beiden neuen Glykoside an der Katze zu prüfen¹⁾. Die Werte sind in folgender Tabelle angegeben, zum Vergleich wurden auch die früher von *Chen* ermittelten Werte von Sarmencymarin, Sarnovid und Panstrosid nochmals eingesetzt.

Glykosid	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrisches Mittel der letalen Dosis in mg/kg Katze
Sarmutosid ($C_{30}H_{44}O_9$)	10	0,4776 ± 0,0464
Musarosid ($C_{30}H_{44}O_{10}$)	10	0,4809 ± 0,0392
Sarmencymarin ($C_{30}H_{46}O_8$)	12	0,202 ± 0,011 ²⁾
Sarnovid ($C_{30}H_{46}O_9$)	10	0,1489 ± 0,0107 ³⁾
Sarverosid ($C_{30}H_{44}O_{10}$)	10	0,4032 ± 0,0322 ⁴⁾
Panstrosid ($C_{30}H_{44}O_{11}$)	7	0,9968 ± 0,1574 ⁵⁾

Wir danken Herrn Dr. *O. Schindler* auch hier für seine Hilfe bei der Abfassung und Korrektur des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. ± 2°, darüber ca. ± 3°. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 60–70° getrocknet, zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt, 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 mit Einwaage im Schweinchen.

¹⁾ Wir danken Herrn Dr. *K. K. Chen*, Indianapolis, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

²⁾ *K. K. Chen*, *R. C. Anderson & E. R. Robbins*, *J. Am. Pharmac. Assoc.* **26**, 214 (1937). *K. K. Chen*, *Ann. Rev. Physiol.* **7**, 677 (1945).

³⁾ *F. Reber & T. Reichstein*, *Helv.* **34**, 1477 (1951).

⁴⁾ *J. v. Euw*, *A. Katz*, *J. Schmutz & T. Reichstein*, „Festschrift Prof. *Paul Casparis*“, S. 175 (Zürich 1949).

⁵⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 522 (1950).

Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther (oder Chloroform), Waschen mit 2-n. HCl, 2-n. Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Ausführung der *Legal*-Reaktion¹⁾, der *Keller-Kiliani*-Reaktion²⁾, der *Raymond*-Reaktion³⁾ und der Zuckerprüfung⁴⁾ nach früheren Angaben. Al_2O_3 zur Chromatographie wurde nach früherer Angabe⁵⁾ ohne Anwendung von Säure von Alkali befreit, aber bei 185° reaktiviert. Alle Chromatographien wurden nach dem Durchlaufverfahren⁶⁾ ausgeführt. Papierchromatographie siehe⁷⁾.

Extraktion der Samen.

250 g Samen Nr. KS 51—21 wurden (am 9. Okt. 1951) 48 Std. bei 12 Torr und 20° über CaCl_2 getrocknet, Gewichtsverlust 7 g (d. s. 2,8%). Die getrockneten Samen wurden genau nach früherer Vorschrift⁸⁾ behandelt und gaben: 59,4 g (23,7%) Petrolätherextrakt (verworfen); 2,586 g (1,04%) Ätherextrakt; 1,658 g (0,66%) Chloroformextrakt und 5,763 g (2,31%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

144,1 g Samen Nr. KS 51—26 wurden (am 11. Juni 1951) wie oben getrocknet, Gewichtsverlust 6,1 g, d. s. 4,2%. Die getrockneten Samen wurden wie oben extrahiert und gaben: 34,3 g (23,8%) Petrolätherextrakt (verworfen); 1,96 g (1,36%) Ätherextrakt; 0,804 g (0,56%) Chloroformextrakt und 2,426 g (1,69%) Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt.

Trennung der Ätherextrakte.

Die 2,586 g Ätherextrakt aus KS 51—21 gaben aus Methanol-Äther 1,256 g rohe Kristalle. Diese lieferten nach Umkristallisieren (zweimal aus Aceton-Äther und einmal aus Methanol-Äther) 951 mg Sarmutosid vom Smp. 245—250°. (Ein Teil dieses Materials diente zur biologischen Prüfung.)

Die vereinigten Mutterlaugen (1,635 g) wurden an 45 g Al_2O_3 chromatographiert. Die ersten 4 Fraktionen (eluiert mit Benzol-Chloroform von 8—60% Chloroformgehalt) gaben nur 135 mg öliges, ätherlösliches Material (*Raymond*-Reaktion: negativ, verworfen). Die Fraktionen 5—12 (total 682 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform-(4:6), -(2:8), reinem Chloroform und Chloroform mit 1% Methanol) gaben aus Aceton-Äther zuerst 451 mg unreines Sarmutosid, Smp. 216—232°. Die Mutterlauge lieferte noch 40 mg eines zweiten Kristallisats, Smp. 180—190°, das unreines Sarmetocymarin darstellte. Das letztere lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren zum Schluss aus Aceton-Äther 13 mg Sarmetocymarin, Smp. 196—198°.

Die weiteren Fraktionen der Chromatographie lieferten insgesamt noch 362 mg amorphes Material. Totalausbeute an Sarmutosid ca. 1,4 g entspr. 0,56%.

Die 1,960 g Ätherextrakt aus KS 51—26 wurden direkt an 60 g Al_2O_3 chromatographiert. Die Fraktionen 1—3 (eluiert mit Benzol-Chloroform von 15 und 30% Chloroformgehalt) gaben nur 220 mg ätherlösliches Öl (verworfen).

Fraktion 4 (53 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform-(4:6)) gab aus feuchtem Äther, dann aus Aceton-Äther ca. 1 mg Blättchen, Smp. 174—177°. 84-proz. H_2SO_4 gab braune Färbung.

Die Fraktionen 5-13 (total 958 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform-(4:6), -(2:8), reinem Chloroform und Chloroform mit 1% Methanol) gaben aus trockenem Methanol-Äther zunächst 618 mg rohes Sarmutosid, Smp. variierend zwischen 200 und 235°. Die

¹⁾ W. A. Jacobs & A. Hoffmann, J. Biol. Chem. **67**, 333 (1926); in der von C. W. Shoppee, Helv. **27**, 426 (1944), beschriebenen Ausführungsform.

²⁾ J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. **31**, 883 (1948).

³⁾ W. D. Raymond, Analyst **63**, 478 (1938); **64**, 113 (1939), ausgeführt nach ⁷⁾.

⁴⁾ P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **34**, 1740 (1951).

⁵⁾ J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. **27**, 1287 (1944), S. 1292, Fussnote 2.

⁶⁾ T. Reichstein & C. W. Shoppee, Trans. Faraday Soc. **7**, 305 (1949).

⁷⁾ O. Schindler & T. Reichstein, Helv. **34**, 108 (1951).

⁸⁾ J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1824 (1951).

Mutterlaugen gaben aus feuchtem Methanol-Äther noch 63 mg rohes Sarmantogenin in groben Körnern vom Smp. 222—265°. Die 618 mg rohes Sarmutosid wurden aus Methanol-Wasser, Methanol-Äther und schliesslich aus trockenem Aceton-Äther umkristallisiert und gaben 340 mg (0,24%) nicht ganz reines Sarmutosid, Smp. 230—240°.

Trennung der Chloroformextrakte.

Die 1,658 g Chloroformextrakt aus Nr. KS 51–21 gaben aus Methanol-Äther 266 mg rohes Musarosid, Smp. 222—225°. Dieses lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 151 mg reines Musarosid, Smp. 229—232°. Die Mutterlaugen (1,506 g) wurden an 40 g Al_2O_3 chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 130 cm³ der in folgender Tab. genannten Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Lösungsmittel	Eindampfrückstand	
		Gew. in mg	Habitus bzw. Smp. der Kristalle
1	Benzol-Chloroform-(7:3)	15	gelbliches Öl, ätherlöslich
2	Benzol-Chloroform-(4:6)		
3	Benzol-Chloroform-(2:8)	9	amorph
4	Chloroform	171	9 mg Krist. 238—242°
5—7	Chloroform	229	127 mg Krist. 215—228°
8	Chloroform	41	total 733 mg, daraus 166 mg Krist. 215—223° 114 mg Krist. 175—215°
9	Chloroform-Methanol-(99,75:0,25)	70	
10	Chloroform-Methanol-(99,5:0,5)	94	
11—12	Chloroform-Methanol-(99:1)	306	
13—14	Chloroform-Methanol-(98:2)	222	2,5 mg Krist.
15—16	Chloroform-Methanol-(96:4)	43	
17	Chloroform-Methanol-(92:8)	21	amorph, braun
18	Chloroform-Methanol-(85:15)		
19	Gemisch ¹⁾	59	amorph, braun
20	Gemisch ¹⁾ + 2% Eisessig		
21	Gemisch ¹⁾ + 5% Eisessig		

Die ersten 3 Fraktionen gaben nur amorphes Material.

Fraktion 4 gab aus Aceton-Äther 9 mg Nadeln, Smp. 238—242°. Diese lieferten aus Methanol-Äther Kristalle vom Smp. 245—250°, die aber nach Papierchromatogramm noch ein Gemisch waren. Daher wurde diese ganze Fraktion, mit den Mutterlaugen der Fraktionen 5—13, nochmals für sich chromatographiert (siehe unten).

Die Fraktionen 5—7 gaben aus Methanol-Äther 127 mg Kristalle, Smp. 215—228°. Diese lieferten aus Aceton-Äther, dann aus Methanol-Äther 75 mg reines Musarosid, Smp. 226—233°.

Die Fraktionen 8—13 gaben aus Methanol-Äther 166 mg rohe Kristalle vom Smp. 215—223°, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 137 mg reines Musarosid, Smp. 228—233° lieferten. Die Mutterlauge der rohen Kristalle wurde mit Fraktion 14 vereinigt und gab aus Aceton-Äther 114 mg Kristalle vom Smp. 175—215°. Diese lieferten aus Aceton-Äther 94 mg nicht ganz reines Sarnovid. Diese wurden für sich nochmals chromatographiert, wobei die ersten Fraktionen (ca. 6 mg), die Musarosid enthielten und nur eine schwache Färbung mit H_2SO_4 gaben, abgetrennt wurden, worauf sich 54 mg reines Sarnovid vom Smp. 221—226° isolieren liessen.

Die Fraktionen 15—16 gaben nur 2,5 mg Kristallgemisch, das nicht untersucht wurde.

¹⁾ Chloroform-Methanol-Äthylacetat-(1:1:1).

Fraktion 4 und die verbleibenden Kristallgemische aus den Fraktionen 5—13 wurden vereinigt und das Ganze (650 mg) nochmals an 28 g Al_2O_3 chromatographiert. Aus den leichtest eluierbaren Anteilen, Fraktionen 6—7 (102 mg), eluiert mit Chloroform-Methanol von 0,25 und 0,5% Methanolgehalt, wurden aus Methanol-Äther 19 mg lange Nadeln, Smp. 186—236°, erhalten. Die späteren Fraktionen gaben noch ca. 15 mg Musarosid sowie ca. 240 mg Kristallgemische vom Smp. 170—220°, die nicht untersucht wurden.

Totalausbeute somit 380 mg (0,15%) Musarosid und 54 mg Sarnovid.

Die 804 mg Chloroformextrakt aus KS 51—26 wurden direkt chromatographiert und lieferten 88 mg (0,06%) Musarosid, Smp. 227—231° sowie 54 mg Kristallgemische (Smp. 215—226° und Smp. 200—210°) und 6 mg Nadeln, Smp. 245—250°, die nicht weiter untersucht wurden.

Trennung der Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakte.

Die 5,763 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt aus KS 51—21 gaben aus Methanol-Äther nach längerem Stehen ein erstes Kristallisat (1,923 g) vom Smp. 225—235° (letzte Reste bis 245°) und ein zweites (1,160 g) vom Smp. 225—232° (letzte Reste bis 235°). Die zwei Kristallisate wurden vereinigt, durch Abdampfen mit abs. Alkohol-Toluol im Vakuum getrocknet und der Rückstand (2,86 g) mit 20 cm³ abs. Pyridin und 14 cm³ Acetanhydrid 16 Std. bei 32° stengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 4,56 g rohes Acetatgemisch, das an 135 g Al_2O_3 chromatographiert wurde (erste Chromatographie).

Die Fraktionen 1—12 (eluiert mit Benzol-Chloroform) gaben nur 15 mg Öl (verworfen).

Die Fraktionen 13—16 (total 393 mg, eluiert mit Chloroform) gaben aus Methanol-Äther 197 mg rohes Sarmetosid-C-Acetat, Smp. 182—210°.

Fraktion 17 (2,067 g, eluiert mit Chloroform-Methanol-(99:1)) gab aus Methanol-Äther 391 mg rohes Sarmetosid-A-acetat, Smp. 162—170°.

Fraktion 18 (456 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol-(99:1)) gab aus Methanol-Äther 104 mg Sarmetosid-E-acetat, Smp. 275—310°.

Die folgenden Fraktionen (19—30) gaben nur noch 808 mg amorphes Material.

Die 197 mg rohes Sarmetosid-C-acetat vom Smp. 182—210° wurden zuerst aus Methanol-Äther umkristallisiert und gaben dünne Blättchen vom Smp. 188—210°, diese gaben aus feuchtem Methanol größere Blättchen, Smp. 184—190°. Diese lieferten aus feuchtem Methanol und Impfen mit authentischem Sarmetosid-C-Acetat dreieckige Blättchen, Smp. 160—165°; $[\alpha]_D^{19} = +10,6^\circ \pm 2^\circ$ (in Chloroform), die nach Kristallform und H_2SO_4 -Färbung mit authentischem Sarmetosid-C-acetat identisch waren, aber bei weiterem Erhitzen nicht erstarrten¹⁾. Alle verbleibenden Kristallmutterlaugen sowie die amorphen Anteile aus den Fraktionen 13—16 (zusammen 333 mg) wurden nochmals an 10 g Al_2O_3 chromatographiert (zweite Chromatographie).

Die Fraktionen 5'—23' (total 200 mg, eluiert mit Benzol-Chloroform, Chloroform und Chloroform-Methanol-(99,8:0,2)) gaben aus dieser zweiten Chromatographie nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther und reinem Methanol noch 34 mg reines Sarmetosid-C-acetat in Blättchen mit Doppel-Smp. 167—170°, dann bis 248°; $[\alpha]_D^{18} = +4,8^\circ \pm 2^\circ$ (in Chloroform).

Die Fraktionen 24'—34' (eluiert mit Chloroform-Methanol von 0,5—30% Methanolgehalt) gaben nur noch 123 mg amorphes Material.

1117 mg Mutterlaugen des Sarmetosid-A-acetats (aus Fraktion 17 der ersten Chromatographie) wurden mit obigen 123 mg amorphem Material der Fraktionen 24'—34' vereinigt und das Ganze (1,24 g) an 36 g Al_2O_3 chromatographiert (dritte Chromatographie).

Die ersten 11 Fraktionen dieser dritten Chromatographie (eluiert mit Benzol-Chloroform und reinem Chloroform) waren amorph.

¹⁾ Authentisches Präparat: Dreieckige Blättchen, Smp. 254—258° mit teilweiser Umwandlung bei 182—185°.

Fraktion 12'' gab aus Methanol 13 mg Kristalle, Smp. 172—205°. Diese lieferten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 3 mg Stäbchen, Smp. 206—214°. Nach Farbreaktion und Aussehen könnte es sich um nicht ganz reines Sarmentosid-D-acetat gehandelt haben.

Die Fraktionen 13''—17'' (eluiert mit Chloroform-Methanol von 0,5 und 1% Methanolgehalt) gaben noch 63 mg rohes Sarmentosid-E-acetat vom Smp. ca. 290—310°.

Die 2,426 g Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt aus KS 51—26 gaben aus Methanol-Äther nach 3 Monaten insgesamt 646 mg rohe Kristalle. 600 mg davon wurden mit 2,4 cm³ Acetanhydrid und 3,6 cm³ abs. Pyridin 16 Std. auf 34° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 750 mg rohes Acetatgemisch, das an 23 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Für jede Fraktion dienten je 70 cm³ Lösungsmittel. Die mit Benzol-Chloroform-(1:4) eluierten Anteile (139 mg) gaben aus Methanol-Äther 75 mg rohes Sarmentosid-C-acetat in Blättchen, Smp. 166—180°. Die mit Chloroform-Methanol-(99,5:0,5) abgelösten Fraktionen (208 mg) gaben aus Methanol-Äther 132 mg rohes Sarmentosid-A-acetat in Nadeln, Smp. 160—170°. Die mit Chloroform-Methanol-(99:1) eluierten Fraktionen (113 mg) gaben aus Methanol-Äther 45 mg Sarmentosid-E-acetat, Smp. 295—310° (Zers.).

Sarmutosid. Aus feuchtem Methanol-Äther oder aus Methanol-Wasser wird meistens (besonders bei nicht ganz reinen Präparaten) ein Hydrat mit Doppel-Smp. ca. 132—135°/233—244° erhalten. Mischprobe dieses Hydrats mit Sarmencyamarin schmolz teilweise bei 130—134°, erstarrte hierauf wieder weitgehend, aber nicht völlig und schmolz definitiv bei 240—245°. Reinste Präparate gaben aus Methanol-Äther lange Spiesse oder langsam aus Aceton-Äther Nadelbüschel (rasch krist. Körner), Smp. 250—252° (Zers.); $[\alpha]_D^{18} = +11,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1416$ in Methanol).

11,526 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,13^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 0,3 %

3,002 mg Subst. gaben 7,207 mg CO₂ und 2,280 mg H₂O (A. P.)

3,833 mg Subst. gaben 9,220 mg CO₂ und 2,805 mg H₂O (OAB)

3,142 mg Subst. verbr. 1,887 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (A. P.)
 $C_{30}H_{44}O_9$ (548,67) Ber. C 65,67 H 8,09 —OCH₃ 5,66%
 Gef. „ 65,51; 65,67 „ 8,50; 8,19 „ 6,21%

Legal-Reaktion: positiv (rot); Raymond-Reaktion: positiv (blau); Keller-Kiliani-Reaktion: positiv (blau).

Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄

Zeit	Sarmutosid	Sarmencyamarin
0'	dunkelbraun	dunkelbraun
15'	dunkelbraun mit Violettstich	dunkelbraun mit Violettstich
30'	dunkelviolet	dunkelviolet
60'	dunkel grauviolett	dunkel graublau mit Violettstich
70'	dunkel grauviolett	dunkel graublau mit grünem Rand
2 Std.	dunkel grauviolett	dunkel grünblau
4 Std.	dunkelviolettblau	dunkel grünblau
5 Std.	dunkel stahlblau	dunkel grünblau

Die Unterscheidung ist mit konz. H₂SO₄ möglich, wenn reine Kristalle vorliegen und wenn reines Vergleichsmaterial vorhanden ist.

Das Glykosid zeigte im Papierchromatogramm (Formamid: Chloroform oder Benzol-Chloroform-(9:1)) nur einen Fleck, Laufgeschwindigkeit praktisch gleich wie Sarmencyamarin, UV.-Spektren und Toxizität vgl. Theoret. Teil.

Acetat. 31,5 mg Sarmutosid in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 15 Std. auf 32° erwärmt. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform-Äther-(1:3) gab 40 mg Rohprodukt, das bisher auch nach Kochen mit Wasser¹⁾ nicht kristallisierte.

Farbreaktionen mit konz. H₂SO₄

Zeit	Sarmutosid	Sarmentocymarin
0'	braun	braun, gelblicher Rand
15'	braun	braun, hellgrüner Rand
45'	braun	olivgrün
60'	braun mit Grauviolettstich	grün
120'	braun	graugrün
4½ Std.	graubraun	grau mit Grüntstich
5 Std.	graubraun	bräunlich grau

Benzoat: Auch dieses kristallisierte bisher auch nach Chromatographie nicht.

Musarosid. Aus Methanol-Äther grobe Körner oder Spiesse, Smp. 229—232°, nach starkem Verreiben und bei ganz langsamem Erhitzen ca. 215—223° mit letzten Resten bis ca. 228°; $[\alpha]_D^{18} = +29,0 \pm 2^\circ$ ($c = 0,9137$ in Methanol).

9,223 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,265^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung: Gef. 2,96; 3,57%

C₃₀H₄₄O₁₀, H₂O (582,68) Ber. 3,09%

3,076 mg Subst. gaben 7,17 mg CO₂ und 2,25 mg H₂O (*S. W.*)

3,756 mg Subst. gaben 8,747 mg CO₂ und 2,609 mg H₂O (*A. P.*)

2,618 mg Subst. verbr. 1,720 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (*A. P.*)

C₃₀H₄₄O₁₀ Ber. C 63,81 H 7,85 —OCH₃ 5,50%

(564,66) Gef. ,, 63,61; 63,55 ,, 8,18; 7,77 ,, 6,79%

Sarnovid (Smp. 225—226°) zeigte stark zerrieben und langsam erhitzt Smp. 221—226°. Die Mischprobe (Musarosid + Sarnovid) bei gleicher Heizgeschwindigkeit Smp. 208—214° mit letzten Resten bis 225°

Musarosid zeigte *Legal*-Reaktion: positiv (rot); *Raymond*-Reaktion: positiv (blau); *Keller-Kühni*-Reaktion: negativ (farblos). Reaktion mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (!). Reaktion mit konz. H₂SO₄ (ca. 99%): farblos (im ersten Moment), blassgelb (0,5'), gelb (1'), dunkel ockergelb (5'), beige (50' bis ca. 3 Tage).

Im Papierchromatogramm (Formamid-Chloroform) gab das Glykosid nur einen Fleck. Laufgeschwindigkeit gleich wie Sarnovid. UV.-Spektren und Toxizität vgl. Theoret. Teil.

Musarosid-acetat. 31 mg Musarosid vom Smp. 227—231° mit Methanol abgedampft und Schaum bei 0,01 Torr und 65° getrocknet, in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 14 Std. bei 32° stehengelassen. Aufarbeitung gab 36 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther 30 mg Kristalle, Smp. 238—245°. Umkristallisieren aus Methanol-Äther und Aceton-Äther gab 20 mg farblose Blättchen. Wurden bei ca. 150° opak, Smp. 244—245°; $[\alpha]_D^{17} = +32,0^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9049$ in Methanol).

9,135 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,29^\circ \pm 0,02^\circ$

3,488 mg Subst. gaben 8,035 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O (*A. P.*)

2,673 mg Subst. verbr. 1,198 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (*Zeisel-Vieböck*) (*OAB*)

C₃₆H₅₀O₁₃ Ber. C 62,59 H 7,30 —OCH₃ 4,49%

(690,76) Gef. ,, 62,86 ,, 7,46 ,, 4,64%

Dehydrierungsversuch. 11 mg Musarosid-acetat (nicht ganz reine Kristalle) in 0,5 cm³ reinstem Eisessig mit 0,02 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (0,4 mg CrO₃) versetzt.

¹⁾ Vgl. *J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 35, 1560 (1952).*

Nach 1 Std. bei 20° war CrO₃ verbraucht, worauf nochmals 0,02 cm³ obiger Lösung zugegeben wurde. Nach 5 Std. war noch CrO₃ nachweisbar. Es wurde mit 0,1 cm³ Methanol versetzt und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Aufarbeitung gab 9,5 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 5 mg farblose Blättchen, Smp. 238–243° (opak bei 150°), Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Sarmentogenin aus *Strophanthus sarmentosus*, Samenprobe Nr. KS 51–26. Aus Methanol-Äther grobe Körner, Smp. 265–270°; $[\alpha]_D^{15} = +18,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0321$ in Methanol).

3,600 mg Subst. gaben 9,249 mg CO₂ und 2,741 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₄O₅ (390,50) Ber. C 70,74 H 8,78% Gef. C 70,11 H 8,52%

Authentisches Sarmentogenin und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Sarmentocymarin aus *S. sarmentosus*, Samenprobe Nr. KS 51–21. Aus Aceton-Äther farblose, flache Spiesse oder längliche, zugespitzte Blättchen, Smp. 196–198°; $[\alpha]_D^{16} = -11,3^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 0,8888$ in Methanol). Die Mischprobe mit der wasserfreien Form von Sarmentocymarin¹⁾ gab keine Depression. Die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H₂SO₄ waren gleich. Eine Probe wurde benzooyliert und gab Kristalle vom Smp. 260–264°, nach Mischprobe und Farbreaktion identisch mit Sarmentocymarin-dibenzoat²⁾.

Sarvid aus *S. sarmentosus*, Samenprobe Nr. KS 51–21. Aus Aceton-Äther farblose, kleine Prismen, Smp. 221–226°; $[\alpha]_D^{18} = +9,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,0268$ in Methanol).

3,630 mg Subst. gaben 8,728 mg CO₂ und 2,585 mg H₂O (OAB)

C₃₀H₄₆O₉ (550,67) Ber. C 65,43 H 8,42% Gef. C 65,62 H 7,97%

Authentisches Sarvid und die Mischprobe schmolzen gleich, auch die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Sarmentosid-A-acetat aus „Variante d“. a) *Aus Samenprobe KS 51–21.*

Die 391 mg Rohkristalle gaben aus feuchtem Methanol farblose Nadeln, Smp. 160–162°; $[\alpha]_D^{18} = -44,7^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,050$ in Chloroform). Gewichtsverlust bei Trocknung 6,86%. Für 3 Mol H₂O Ber. 6,87%.

3,695 mg Subst. gaben 8,097 mg CO₂ und 2,390 mg H₂O (OAB)

C₃₇H₅₀O₁₅ (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 59,80 H 7,24%

Die Mischprobe mit authentischem Sarmentosid-A-acetat gab keine Smp.-Erniedrigung. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

b) *Aus Samenprobe KS 51–26.* Die 132 mg Rohkristalle gaben aus Methanol-Wasser farblose Nadeln, Smp. 159–165°; $[\alpha]_D^{22} = -44,3^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,948$ in Chloroform).

Die Mischprobe mit authentischem Sarmentosid-A-acetat gab keine Smp.-Erniedrigung. Die Farbreaktionen mit 84-proz. H₂SO₄ waren gleich.

Sarmentosid-C-acetat aus „Variante d“. a) *Aus Samenprobe KS 51–21.* Die Rohkristalle gaben aus Methanol farblose Blättchen, erster Smp. 167–170° und nach Wiedererstarren völlige Verflüssigung bei 248°; $[\alpha]_D^{18} = +4,8^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,042$ in Chloroform).

Die Mischprobe mit authentischem Sarmentosid-C-acetat schmolz teilweise bei 167°, zur Hauptsache bei 245–250°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. und mit konz. H₂SO₄ waren gleich.

¹⁾ *J. v. Euw, F. Reber & T. Reichstein, Helv. 34, 413 (1951).*

²⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. 33, 1551 (1950).*

b) *Aus Samenprobe KS 51—26*. Die 75 mg Rohkristalle gaben aus Methanol dünne Blättchen, Smp. 165—167°, die bei weiterem Erhitzen nicht mehr erstarrten; $[\alpha]_D^{22} = +5,60 \pm 2^\circ$ ($c = 0,973$ in Chloroform). Trocknungsverlust 8,44%.

2,745 mg Subst. gaben 6,085 mg CO₂ und 1,803 mg H₂O (OAB)

C₃₅H₅₀O₁₄ (694,76) Ber. C 60,50 H 7,25% Gef. C 60,50 H 7,35%

Die Mischprobe mit authentischem Sarmentosid-C-acetat schmolz bei 182—184°/235—252°. Die Farbreaktionen mit 84-proz. und mit konz. H₂SO₄ waren gleich.

Sarmentosid-E-acetat aus „Variante d“. a) *Aus Samenprobe KS 51—21*. Die 167 mg rohe Kristalle gaben aus feuchtem Methanol farblose Nadeln, Smp. 288—304° (Zers.); $[\alpha]_D^{19} = -21,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,139$ in Chloroform). Gewichtsverlust bei Trocknung 0,42%.

4,704 mg Subst. gaben 10,425 mg CO₂ und 2,833 mg H₂O (A. P.)

C₃₇H₅₀O₁₅ (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 60,48 H 6,74%

Authentisches Sarmentosid-E-acetat und die Mischprobe schmolzen gleich. Auch die folgenden Farbreaktionen waren gleich. 84-proz. H₂SO₄: blassgelb (0—30'), farblos (1 Std.); konz. H₂SO₄: orange (15''), karmin (1—5'), karmin mit graublauem Rand (6'), lilagrün (30'), schwarzgrün (45'), blass-blaugrün (2 Std.).

b) *Aus Samenprobe KS 51—26*. Die 45 mg rohe Kristalle gaben aus Methanol Nadelbüschel, Smp. 306—313° (Zers.); $[\alpha]_D^{23} = -21,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,122$ in Chloroform). Gewichtsverlust bei Trocknung 0,23%.

4,260 mg Subst. gaben 9,366 mg CO₂ und 2,553 mg H₂O (A. P.)

C₃₇H₅₀O₁₅ (734,77) Ber. C 60,48 H 6,86% Gef. C 60,00 H 6,71%

Die Mischprobe mit authentischem Sarmentosid-E-acetat gab keine Depression, die Farbreaktionen mit 84-proz. und konz. H₂SO₄ waren gleich.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt, Basel (Leitung E. Thommen) (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg (A. P.), teils bei Frau Dr. M. Sobotka und Herrn E. Wiesenberger, Graz (S. W.), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Samen von zwei Einzelpflanzen von *Strophanthus sarmentosus* A. P. DC. aus der Umgebung von Kita (Franz. Senegal) gaben nach Fermentierung aus den äther- und chloroformlöslichen Anteilen zwei neue Glykoside, die als Sarmutosid und Musarosid bezeichnet werden. Ihre Analysen passten auf die Formeln C₃₀H₄₄O₉ und C₃₀H₄₄O₁₀. Aus den leichter wasserlöslichen Anteilen des Glykosidgemisches liessen sich Sarmentoside A, C und E in Form ihrer Acetate isolieren. Die zwei genannten Pflanzen wuchsen in einer Gegend, in der sonst die sarmentogenin-liefernde „Variante b“ von *S. sarmentosus* heimisch ist.

Pharmazentische und Organisch-Chemische Anstalt
der Universität Basel.