

8. Zur Konstitution von Sarmutosid und Musarosid. Glykoside von *Strophanthus sarmentosus* A. P. DC.

6. Mitteilung¹⁾)²⁾

Glykoside und Aglykone 121. Mitteilung³⁾)⁴⁾.

von R. Richter, O. Schindler und T. Reichstein.

(13. XI. 53.)

Kürzlich wurde über die Isolierung von zwei neuen Glykosiden aus den Samen von zwei besonderen einzelnen Pflanzen von *Strophanthus sarmentosus* A. P. DC. berichtet, die als Sarmutosid und Musarosid bezeichnet wurden⁵⁾. Die Konstitution dieser zwei Stoffe ist noch nicht völlig abgeklärt. Da es aber unsicher ist, ob sich in nächster Zeit genügend Material für weitere Abbauprobversuche beschaffen lässt, werden hier die vorläufigen Resultate bekanntgegeben. Zur Erleichterung der Beschreibung benützen wir für Sarmutosid und Musarosid die hypothetischen Formeln I und II, welche die bisherigen Resultate gut zu erklären vermögen. Dabei ist aber die Anordnung der Sauerstoff-Funktionen im Ring C als 11 α -Oxy-12-ketogruppe rein willkürlich. Die isomeren Formeln mit 11-Keto-12 ξ -oxygruppe (XVII) sind vorläufig gleichberechtigt, denn sie vermögen die bisherigen Resultate genau gleich gut zu erklären.

Sarmutosid (I) gab positive *Keller-Kiliani*-Reaktion und liess sich dementsprechend mit Säuren unter sehr milden Bedingungen spalten. Als Zucker wurde dabei D-Sarmentose (IV) erhalten, die sich in Kristallen gewinnen liess und die mit authentischem Material verglichen und identifiziert wurde. Das daneben erhaltene krist. Genin wurde als Sarmutogenin (V) bezeichnet. Bei der Acetylierung lieferte es ein krist. Diacetat (VI).

Musarosid (II) gab bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion keine Färbung und war gegen 0,05-n. H₂SO₄ in 50-proz. Methanol bei kurzem Kochen beständig. Mit HCl in Aceton⁵⁾ liess es sich jedoch relativ glatt spalten. Als Genin konnte hier wieder Sarmutogenin (V) isoliert werden, das als Diacetat charakterisiert wurde. Der bei der Hydrolyse erhaltene Zucker konnte durch Überführung ins krist. D-Digitalonsäurelacton (VIII) als D-Digitalose (VII) identifiziert werden.

¹⁾ 4. Mitt., R. Richter, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. 36, 1073 (1953); 5. Mitt., R. Schnell, J. v. Euw, R. Richter & T. Reichstein, Pharm. acta Helv. 28, 289 (1953), dort aus Versehen als 4. Mitt. bezeichnet.

²⁾ In verkürzter Form vorgetragen an einem Colloquium bei Herrn Prof. Sir Robert Robinson, am 4. Juli 1952 in Oxford.

³⁾ 120. Mitt., P. Zoller & Ch. Tamm, Helv. 36, 1744 (1953).

⁴⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe bei den Formeln.

⁵⁾ Methode von C. Mannich & G. Siewert, B. 75, 737 (1942).

Die beiden Glykoside enthalten somit dasselbe Aglykon und unterscheiden sich lediglich im Zuckeranteil. Aus den Drehungen von Sarmutosid, Musarosid und Sarmutogenin folgt, dass die Zuckerreste in beiden Glykosiden β -glykosidisch verknüpft sind, in Übereinstimmung mit den von *Klyne*¹⁾ gefundenen Regeln, wonach die meisten der bisher bekannten natürlichen herzaktiven Glykoside von D-Zuckern β -Glykoside darstellen.

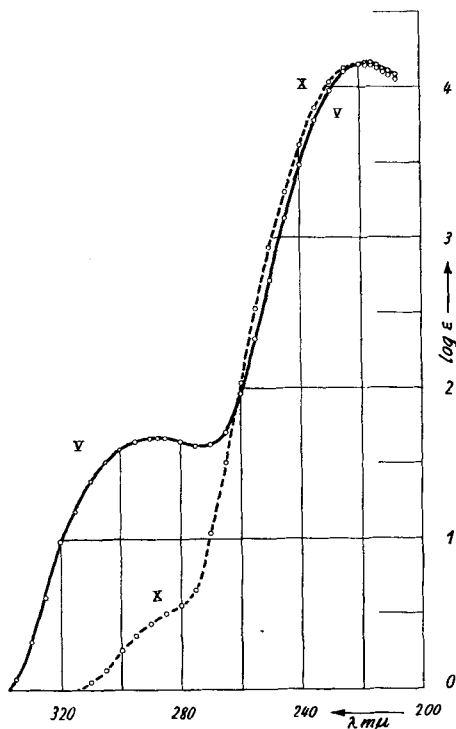


Fig. 1

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol¹⁾.

Kurve V: Sarmutogenin (V), berechnet auf $C_{23}H_{32}O_6$ (= 404,5).

Maxima bei 218 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,17$,

bei 287 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,79$.

Kurve X: Sarmutogenol (X), berechnet auf $C_{23}H_{34}O_6$ (= 406,50).

Maximum bei 220 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,16$.

Sarmutogenin (V) gab Analysenwerte, die auf die Formel $C_{23}H_{32}O_6$ passten. Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve V) war fast gleich wie bei Sarmutosid und Musarosid²⁾. Es zeigte neben dem für den Butenolidring charakteristischen Maximum bei 218 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,17$) noch

¹⁾ *W. Klyne*, Proc. Biochem. Soc. 288th Meet., Biochem. J. **47**, xli (Oct. 1950).

²⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. *P. Zoller* mit einem „Beckman-Quartz-Spectrophotometer Modell DU“.

ein zweites bei $287,5 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,79$), das auf eine Carbonylgruppe deutet. Da sowohl Musarosid-triacetat (III) wie Sarmutogenin-diacetat (VI) gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° längere Zeit beständig waren, kann keine Aldehyd-, sondern lediglich eine Ketogruppe vorliegen. Sarmutogenin wurde durch zweistündiges Kochen mit Hydroxylaminacetat in Alkohol nicht verändert¹⁾, es muss sich demnach um eine reaktionsträge Ketogruppe handeln. Die Reduktion gelang mit NaBH_4 , das sich in ähnlichen Fällen bewährt hatte²⁾. Das krist. Reduktionsprodukt bezeichnen wir als Sarmutogenol (X); sein Acetat kristallisierte bisher nicht. Sarmutogenol (X) zeigt im Ultraviolett bei $287 \text{ m}\mu$ erwartungsgemäss keine selektive Absorption mehr (vgl. Kurve X). Dehydrierung von freiem Sarmutogenin (V) mit CrO_3 gab unter Verbrauch von ca. 2 Mol CrO_3 zur Hauptsache einen in hellgelben Nadeln kristallisierenden Neutralstoff, den wir als Sarmutogenon (IX) bezeichnen. Die Analyse passte auf $\text{C}_{23}\text{H}_{28-30}\text{O}_6$, wobei wohl die wasserstoffärmere Formel richtig sein dürfte. Das UV.-Absorptionsspektrum (Kurve IX) zeigte drei Maxima, von denen das kurzwelligste (bei $217 \text{ m}\mu$; $\log \varepsilon = 4,21$) dem unveränderten Butenolidring entspricht, während die langwelligste Bande noch in den sichtbaren Bereich des Spektrums hineinragt und für die hellgelbe Farbe des Stoffes verantwortlich ist. Von einfachen chromophoren Gruppierungen, die hellgelbe Farbe verursachen können, kommen hier hauptsächlich die ungesättigte γ -Diketogruppe $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$ und die gewöhnliche α -Diketogruppe $-\text{CO}-\text{CO}-$ in Frage³⁾. Die typischen Absorptionen dieser zwei Gruppen im Sichtbaren und Ultravioletten sind bekannt. Als Modell für die ungesättigte γ -Diketogruppe wurde zunächst das Spektrum von 6-Keto-cholestenon (XVI)^m) zum Vergleich mit demselben Apparat wie dasjenige von IX aufgenommen. Es zeigte den in Kurve XVI angegebenen Verlauf mit einem Maximum bei $252,5 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4,01$). Aus naheliegenden Gründen interessierte uns noch die Variante XV⁴⁾. Von normalen Steroiden dieser Art sind in letzter Zeit einige Vertreter bekanntgeworden^{1)k)l)}, doch stand uns

¹⁾ Das regenerierte Material war N-frei, schmolz hingegen merklich höher als das Ausgangsprodukt. Es zeigte aber dieselbe Drehung und dasselbe Spektrum. Wir glauben, dass lediglich eine gewisse Reinigung eingetreten ist. Auch ist der Smp. des Sarmutogenins in Wirklichkeit ein Zersetzungspunkt und von der Kristallgrösse und der Art des Erhitzens abhängig.

²⁾ A. Hunger & T. Reichstein, B. **85**, 635 (1952).

³⁾ Gruppierungen mit mehreren Doppelbindungen sind äusserst unwahrscheinlich, da sie mit den analytischen Daten nicht verträglich sind. Im Sarmutogenin (I) lässt sich ausser der Doppelbindung im Butenolidring keine weitere nachweisen.

⁴⁾ Die Herren Dr. H. M. E. Cardwell und Dr. D. A. H. Taylor haben in einem Gespräch mit einem von uns (T. R.) darauf hingewiesen, dass im Sarverogenon möglicherweise die Gruppierung XV enthalten sein könnte. Um dies mit den analytischen Daten in Einklang zu bringen, müsste man zusätzliche Annahmen machen, z. B. dass der Stoff schwer entfernbares Kristallwasser enthält oder dass Essigsäure in die Molekel eingetreten ist.

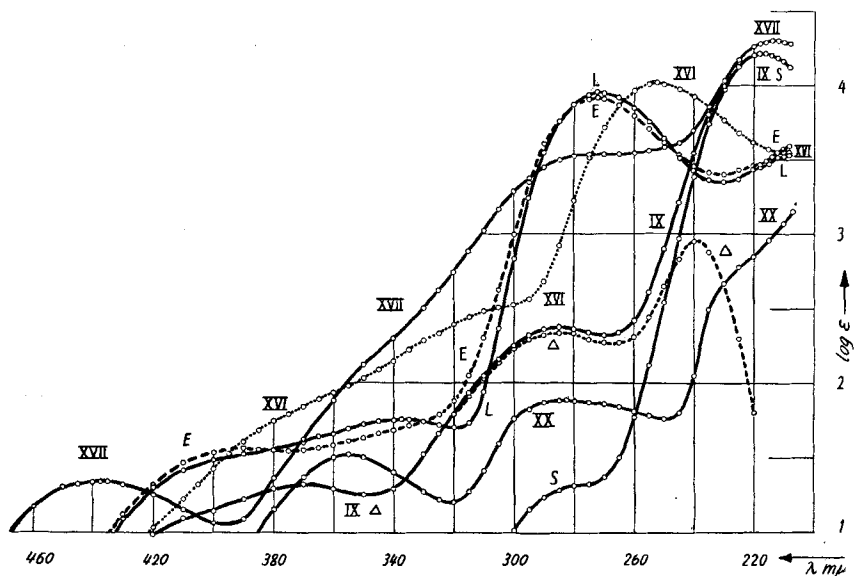
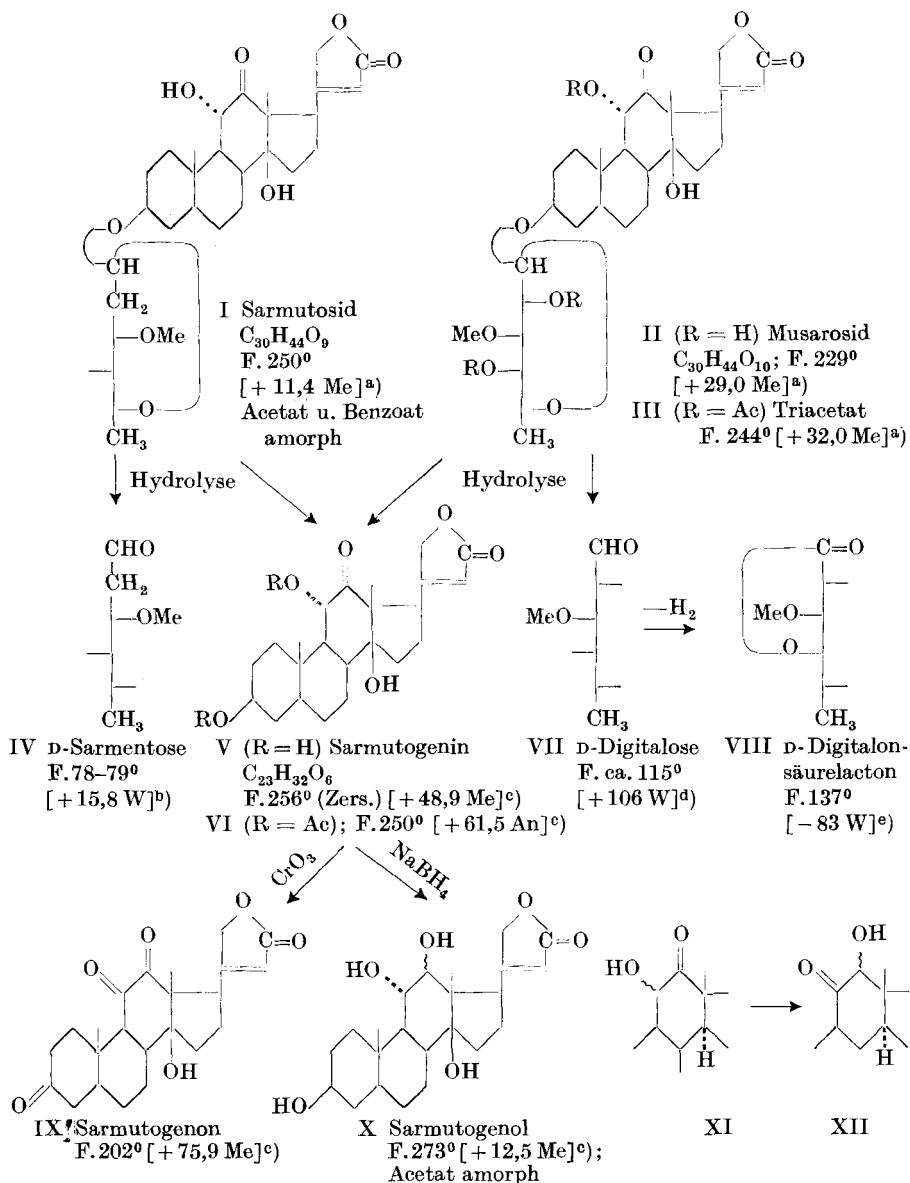


Fig. 2.

Ultraviolett-Absorptionsspektren in Alkohol.

- Kurve IX: Sarmutogenon (IX), berechnet auf $C_{23}H_{28}O_6$ (= 400,45).
 Maxima bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,21$,
 bei 285 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,32$,
 bei 370 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,32$.
- Kurve S: 3-Dehydro-sarmentogenin-acetat, berechnet auf $C_{25}H_{34}O_6$ (= 430,52).
 Maximum bei 217 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,21$.
- Kurve Δ : Differenzkurve von Kurve IX–Kurve S = $\log(\epsilon_{IX} - \epsilon_S)$.
 Maxima bei ca. 240 $m\mu$, $\log \epsilon =$ ca. 2,97,
 bei ca. 282,5 $m\mu$, $\log \epsilon =$ ca. 2,33,
 bei ca. 370 $m\mu$, $\log \epsilon =$ ca. 1,32.
- Kurve XVI: 6-Keto-cholestenon (XVI), Smp. 124°, $C_{27}H_{42}O_2$ (= 398,0).
 Maximum bei 252,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,01$.
- Kurve XVII: Sarverogenon, Smp. 225–230° (getrocknet 3 Std. bei 60° und 0,01 Torr.),
 berechnet auf $C_{23}H_{30}O_7$ (= 418,5).
 Maxima bei 213 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,30$,
 bei 437,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,35$.
 Inflection bei ca. 265–280 $m\mu$, $\log \epsilon =$ ca. 3,53.
- Kurve XX: 11,12-Diketocholansäure-methylester (XX), $C_{25}H_{38}O_4$ (= 402,55).
 Maxima bei 282,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,89$,
 bei 355 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,51$.
- Kurve E: Acetoxy-euphendion, Smp. 110–111°, $C_{32}H_{50}O_4$ (= 498,72).
 Maxima bei 272 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,91$,
 bei 390 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,56$.
- Kurve L: Acetoxy-lanostendion, Smp. 154–155°, $C_{32}H_{50}O_4$ (= 498,72).
 Maxima bei 272,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,93$,
 bei 337,5 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,74$.

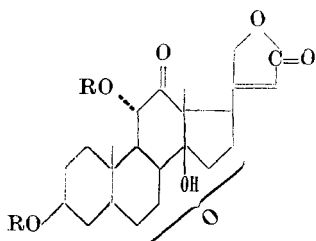
leider kein Material davon zur Verfügung¹⁾. Von Herrn Dr. *Jeger* erhielten wir aber Proben²⁾ von Acetoxy-euphendion³⁾ und Acetoxy-



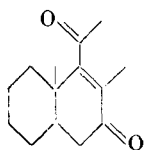
¹⁾ Nach *Heusser* und Mitarb.¹⁾ zeigt 3 β -Acetoxy-7,11-diketo-ergostadien-(8:9,22) ein Maximum bei 270 $m\mu$ und $\log \epsilon = 3,94$.

²⁾ Wir danken Herrn P.D. Dr. *O. Jeger*, ETH. Zürich, auch hier bestens für die Überlassung dieser Proben.

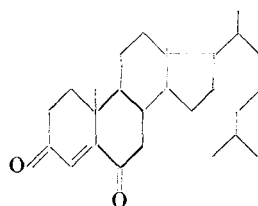
³⁾ $C_{32}H_{50}O_4$, Smp. 110-111°; *K. Christen, M. Dünnenberger, C. B. Roth, H. Heusser & O. Jeger*, *Helv.* **35**, 1756 (1952). Frühere Lit. daselbst.



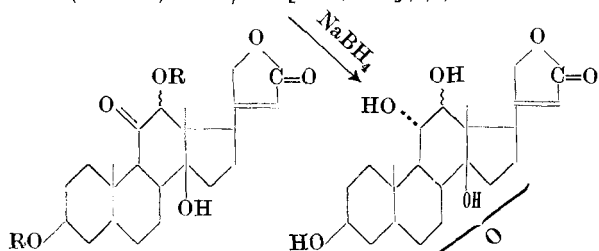
XIII (R = H) Sarverogenin (?)
 $C_{23}H_{32}O_7$; F. 223° [+ 44,7 Me]^fg)
 XIV (R = Bz) F. 180/192° [+ 31,5 An]^fg)^h)



XV ^l)k)l)



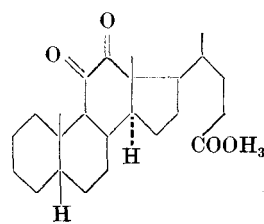
XVI F. 124° [– 38]^m)



XVII Sarmutogenin (?) usw.
 Gleichberechtigte
 Formeln

XVIII Sarverogenol (?),
 amorph

XIX Acetat F. 276° [+ 54 Chf]



XX F. 102°ⁿ)

Ac = CH_3CO- , Bz = C_6H_5CO- . Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: An = Aceton, Me = Methanol, Chf = Chloroform, W = Wasser.

lanostendion¹), deren Spektren in den Kurven E und L wiedergegeben sind. Diese Stoffe absorbieren fast gleich, mit einem Maximum bei ca. 272 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,91$ bzw. 3,94), also ca. 20 $m\mu$ langwelliger als XVI.

^a) R. Richter, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. **36**, 1073 (1953).

^b) W. A. Jacobs & N. M. Bigelow, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932). Konstit. u. Synthese vgl. H. Hauenstein & T. Reichstein, Helv. **33**, 446 (1950).

^c) Exper. Teil dieser Arbeit.

^d) J. D. Lamb & S. Smith, Soc. **1936**, 442. Konstit. vgl. O. Th. Schmidt & E. Wernicke, A. **558**, 70 (1947).

^e) H. Kiliani, Arch. Pharm. **230**, 250 (1892); B. **25**, 2117 (1892); **63**, 2866 (1930).

^f) A. Buzas, J. v. Euv & T. Reichstein, Helv. **33**, 465 (1950).

^g) J. P. Rosselet & A. Hunger, Helv. **34**, 1036 (1951).

^h) J. P. Rosselet, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. **34**, 2143 (1951).

ⁱ) E. M. Chamberlin, W. V. Ruyle, A. E. Erickson, J. M. Chemerda, L. M. Aliminos, R. L. Erickson, G. E. Sita & M. Tishler, Am. Soc. **73**, 2346 (1951).

^k) L. F. Fieser, J. E. Herz & W. Y. Huang, Am. Soc. **73**, 2397 (1951).

^l) H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach & O. Jeger, Helv. **34**, 2106 (1951).

^m) J. Mauthner & W. Suida, M. **17**, 579 (1896); Spektrum vgl. W. C. J. Ross, Soc. **1946**, 737.

ⁿ) J. Barnett & T. Reichstein, Helv. **21**, 926 (1938).

¹) $C_{32}H_{50}O_4$, Smp. 154–155°; W. Voser, M. Montavon, Hs. H. Günthard, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **33**, 1893 (1950). Frühere Lit. daselbst.

Eine sehr ähnliche Absorption zeigen Steroide vom Typus XV¹⁾. Es ist leicht ersichtlich, dass in der Kurve des Sarmutogenons (IX) im Bereich von 240–280 m μ ein so hohes Maximum nicht untergebracht werden kann. Die ungesättigte γ -Diketogruppierung wird damit äusserst unwahrscheinlich. Eine viel bessere, wenn auch keine vollkommene Übereinstimmung erhält man beim Vergleich mit der α -Diketogruppe. Wir wählten als Modell den bekannten 11,12-Diketochoholsäuremethylester (XX)ⁿ⁾, dessen UV.-Absorptionsspektrum nochmals aufgenommen wurde (Kurve XX). In dem hier besonders interessierenden Gebiet zwischen 220 und 420 m μ ergibt sich ein von der Kurve des Sarmutogenons (IX) zwar unterschiedlicher, aber doch weitgehend analoger Verlauf. Wenn Sarmutogenon eine Formel vom Typus IX oder eine analoge Formel mit freier 3-Ketogruppe und unversehrtem Butenolidring besitzt, so sollte die Absorption des dritten chromophoren Systems (falls es unabhängig von den zwei genannten Gruppen ist) erhalten werden, wenn man die Extinktion dieser zwei Gruppen von derjenigen des Sarmutogenons abzieht. Als Modell, das als absorbierende Gruppen nur die 3-Ketogruppe und den Butenolidring enthält, wählten wir 3-Dehydro-sarmentogenin-11-acetat²⁾. Es zeigte die in Kurve S wiedergegebene Absorption. Kurve Δ gibt den log der Differenz zwischen den Extinktionen von IX und S. Sie zeigt immer noch 3 Maxima. Wir zweifeln aber, ob dem kurzwelligsten Maximum in Kurve Δ (bei 240 m μ , $\log \varepsilon = 2,97$) überhaupt reale Bedeutung zukommt, da in diesem Gebiet schon sehr geringe Differenzen zwischen IX und S zu sehr grossen Δ -Werten führen. Immerhin lässt sich der Schluss ziehen, dass IX sicher keine α, β -ungesättigte Ketogruppe oder andere Gruppierung enthalten kann, die zwischen 230 und 250 m μ eine sehr starke Absorption (von $\log \varepsilon = \text{ca. } 4$) besitzt, da für eine solche Bande im Bereich der Kurve Δ kein Platz ist. Recht genau dürfte jedoch Kurve Δ die Absorption des unbekanntes dritten chromophoren Systems³⁾ im Gebiet zwischen 250 und 420 m μ wiedergeben. In diesem Gebiet ist eine Ähnlichkeit von Kurve Δ mit Kurve XX unverkennbar. Die Maxima bei 282,5 m μ liegen genau übereinander, wobei allerdings die Intensitäten verschieden sind. Etwas verschieden sind die langwelligsten Maxima, denn dasjenige von Δ , das hier mit IX zusammenfällt, liegt bei 370 m μ und das von XX bei 355 m μ , also bei etwa 15 m μ kürzeren Wellen⁴⁾. Falls Sarmutogenon

1) Nach Heusser und Mitarb.¹⁾ zeigt 3 β -Acetoxy-7,11-diketo-ergostadien-(8 : 9.22) ein Maximum bei 270 m μ und $\log \varepsilon = 3,94$.

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

3) Es könnte sich natürlich auch noch um zwei chromophore Systeme handeln.

4) Dieser geringe Unterschied bedingt, dass XX viel heller gefärbt ist als IX. In der Literatur sind XX und analoge 11,12-Diketosteroide meist als farblos beschrieben. Das ist nicht ganz richtig. Wenn man Proben von wirklich reinen Präparaten auf weissem Papier betrachtet, so ist die hellgelbliche Farbe deutlich sichtbar. Eine tiefere Farbe ist, wie Kurve XX zeigt, nicht zu erwarten.

wirklich Formel IX besitzt, so könnten für diese merklichen, aber nicht sehr erheblichen Unterschiede zwischen den Spektren von IX und XX entweder die verschiedenartige Verknüpfung der Ringe C und D (cis in IX und trans in XX) oder besonders die zusätzliche 14-ständige HO-Gruppe in IX verantwortlich sein.

Die grosse Ähnlichkeit zwischen Sarmutogenin (V) und Sarverogenin (XIII) und das Vorkommen in verschiedenen Formen derselben Pflanzenart machen es äusserst wahrscheinlich, dass beide Aglykone ähnlich gebaut sind.

Für Sarverogenin sind von *Taylor*¹⁾ Formeln vom Typus XIII vorgeschlagen worden, die wir als gute Vorschläge betrachten. *Taylor* hat angenommen, dass das siebente O-Atom als Oxydring oder als Ketogruppe vorliegt. Unserer Ansicht nach ist auch eine HO-Gruppe bisher nicht völlig ausgeschlossen, wenn auch recht unwahrscheinlich. Falls dieses O-Atom doch als HO-Gruppe vorliegt, so müsste diese tertiär gebunden sein und könnte sich auch nicht an C-8 befinden²⁾, da Sarverogenin-dibenzoat gegen CrO₃ in Eisessig bei 20° längere Zeit beständig ist. Auffallend ist auch die sehr ähnliche spez. Drehung von Sarmutogenin und Sarverogenin. Auch Sarverogenin liess sich mit NaBH₄ reduzieren, doch kristallisierte das so gewonnene Sarverogenol (XVIII) bisher nicht, ebensowenig sein Benzoat. Hingegen konnte ein Acetat XIX kristallisiert werden, dessen Analyse auf ein Triacetat passte und das gegen CrO₃ in Eisessig bei 20° längere Zeit beständig war³⁾.

Diskussion.

Die bisherigen experimentellen Befunde machen es sehr wahrscheinlich, dass Sarmutogenin eine Ketolgruppe –CO–CHOH– mit reaktionsträger Ketogruppe enthält. Macht man die naheliegende Annahme, dass Sarmutogenin ein substituiertes Digitoxigenin darstellt, wofür allerdings noch gar kein strenger Beweis vorliegt, so ist leicht ersichtlich, dass für diese Ketolgruppe nur die C-Atome 11 und 12 in Frage kommen, wenn nach Dehydrierung mit CrO₃ keine Sekundärreaktionen eintreten sollen, und solche sind hier nicht beobachtet worden⁴⁾. Dass das bei dieser Dehydrierung entstehende Sarmutogenon tatsächlich ein 11,12-Diketosteroid darstellt, steht auch mit folgenden Befunden in bestem Einklang. Hexacyclische o-Diketone sind im allgemeinen nicht stabil, sondern lagern sich spontan in die

¹⁾ D. A. H. *Taylor*, *Chemistry and Industry* 1953, 62.

²⁾ Falls Sarverogenin ein Cardanolidgerüst mit HO-Gruppen an C-3 und C-14 enthält, kämen für eine zusätzliche HO-Gruppe somit nur noch die C-Atome 5, 9 und 17 in Frage.

³⁾ Dieses Ergebnis spricht gegen eine 11-Keto-12ξ-oxy-Formel für Sarverogenin. Bei der Reduktion wäre dann vorzugsweise ein 11β,12ξ-Diol zu erwarten, dessen 11β-Oxygruppe unter den verwendeten Bedingungen nicht acetyliert wird.

⁴⁾ Beim Sarverogenin scheinen solche Sekundärreaktionen nach Dehydrierung wohl zu erfolgen.

Enolformen (Diosphenole) um. Ganz analog verhalten sich 2,3¹⁾- und 6,7-Diketosteroide²⁾; auch sie gehen spontan in die Enolformen über. Einzig bei den 11,12-Diketosteroiden wurden bisher wahre Diketoformen beobachtet, die relativ stabil sind und erst durch Behandlung mit Alkali in die Enolform umgelagert werden³⁾. Sarmutogenon (IX) verhält sich auch in dieser Beziehung genau gleich wie 11,12-Diketo-cholansäure. Es gibt mit FeCl₃ keine Färbung. Die Enolisierbarkeit lässt sich aber durch das Auftreten der typischen FeCl₃-Reaktion nach vorheriger Behandlung mit Alkali leicht nachweisen⁴⁾. Damit ergeben sich als wahrscheinlichste Formulierungen für Sarmutogenin die vier isomeren Derivate mit 11-Keto-12-oxy-Gruppe oder mit 12-Keto-11-oxy-Gruppe. Eine begründete Entscheidung zwischen diesen ist auf Grund der bisherigen Resultate nicht möglich. Lediglich die Formel mit 11 β -Oxy-12-keto-Gruppe ist unwahrscheinlich, da die 11 β -Oxygruppe unter den angewandten Bedingungen nicht acetylierbar sein sollte. Als vorläufig beste und ungefähr gleich brauchbare hypothetische Formeln für Sarmutogenin verbleiben somit die Formel V sowie die zwei Isomeren der Formel XVII (mit 12 α - oder 12 β -Oxygruppe). Gegen Formel V spricht zwar scheinbar die Tatsache, dass Sarmutogenin mit Hydroxylamin nicht reagiert, während normale Steroide vom Typus XI im Gegensatz zu solchen vom Typus XII Oxime und Semicarbazone liefern⁵⁾. Sarmutogenin dürfte jedoch wie andere digitaloide Aglykone an C-14 wahrscheinlich β -Konfiguration besitzen und dort eine HO-Gruppe tragen. Es ist aber bekannt, dass die 12-ständige Ketogruppe im Digoxigenon bei dreistündigem Kochen mit Hydroxylaminacetat in Methanol nicht reagiert⁶⁾). Die 14 β -Oxygruppe verhindert somit die Oximbildung an C-12. Wir glauben daher, als wahrscheinlichste, allerdings noch durchaus hypothetische Struktur, für Sarmutogenin die Formel V vorschlagen zu dürfen. Sarmutogenin wäre dann ein 12-Ketosarmutogenin. Dabei möchten wir aber nochmals betonen, dass die entsprechende 11-Keto-12-oxy-Formel (XVII) alle bisherigen experimentellen Befunde mindestens ebenso gut zu erklären vermag. Eine solche Formel wäre auch darum naheliegend, weil von den Gallensäuren her bekannt ist⁵⁾, dass Steroide vom Typus XI leicht in solche vom Typus XII umgelagert werden können. Die

¹⁾ E. T. Stiller & O. Rosenheim, Soc. **1938**, 353.

²⁾ J. M. Heilbron, E. R. H. Jones & F. S. Spring, Soc. **1937**, 801.

³⁾ H. Wieland & Th. Posternak, Z. physiol. Chem. **197**, 20 (1931); J. Barnett & T. Reichstein, Helv. **21**, 926 (1938).

⁴⁾ Über die Ausführung dieser „FeCl₃-Reaktion nach Enolisierung“ wird später in anderem Zusammenhang berichtet.

⁵⁾ B. B. Longwell & O. Wintersteiner, Am. Soc. **62**, 200 (1940); W. P. Long & T. F. Gallagher, J. Biol. Chem. **162**, 511 (1946).

⁶⁾ S. Smith, Soc. **1935**, 1305. Beim Anhydro-digoxigenon wurde unter gleichen Bedingungen ein Dioxim erhalten.

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. H. M. E. Cardwell, der uns erneut auf dieses Experiment aufmerksam machte.

Herren Dr. *Cardwell* und Dr. *Strauss* waren so freundlich, die IR.-Spektren einer Reihe der hier erwähnten Stoffe sowie verwandter Substanzen aufzunehmen. Sie werden darüber selbst an anderer Stelle berichten, hingegen haben sie uns mitgeteilt, dass die IR.-Spektren von Sarmutogenin und Sarmutogenon sehr wohl mit den Formeln V und IX in Einklang stehen¹⁾.

Wir danken Herrn Dr. *Ch. Tamm* auch hier bestens für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in hier benützter Ausführung bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Drehung wurden 1 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet, zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 100° mit Einwaage im Schweinchen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Zusatz von Wasser, Ausschütteln mit Chloroform-Äther (1:3) (oder anderes Lösungsmittel, falls angegeben), Waschen mit verd. HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

Hydrolyse von Sarmutosit (I). 100 mg Sarmutosit vom Smp. 249–252° wurden in 5 cm³ Methanol heiss gelöst, mit 5 cm³ 0,1-n. H_2SO_4 versetzt und 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Methanol im Vakuum bei 10° teilweise und nach einsetzender Kristallisation ganz entfernt. Nach einstündigem Stehen bei 0° wurde das krist. Genin abgenutscht, mehrmals mit kleinen Portionen Wasser gut gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. 35 mg rohes Genin, Smp. ca. 165–170°/210–220°/250–258°, jeweils ohne vollständiges Schmelzen bei den Umwandlungen.

Die Mutterlaugen und Waschwässer (ca. 10 cm³) wurden zur Hydrolyse von Methylglykosiden²⁾ 30 Min. auf 62° erwärmt, abgekühlt und viermal mit je 10 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die je einmal mit 3 cm³ Wasser, 2 cm³ 2-n. Sodalösung und zweimal mit je 2 cm³ Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben noch 33 mg rohes Genin als farblosen Schaum. Ausbeute total 68 mg rohes Sarmutogenin.

Die verbleibende wässrige Phase wurde im Vakuum von Chloroformresten befreit, bei 50° mit frisch gefälltem BaCO_3 neutralisiert und durch eine Schicht BaCO_3 abgenutscht. Das klare Filtrat wurde mit 2 mg BaCO_3 versetzt und im Vakuum bei 40° ganz eingedampft. Der trockene Rückstand wurde in 0,2 cm³ Aceton aufgenommen, mit 2 cm³ abs. Äther versetzt und die filtrierte Lösung eingedampft. Erhalten wurden 23 mg roher Zuckersirup.

D-Sarmentose (IV) aus Sarmutosit (I). Die 23 mg Zuckersirup wurden im Molekularkolben bei 0,02 Torr und 100–110° destilliert. Das farblose Destillat (21 mg) gab aus wenig abs. Äther unter H_2O -Ausschluss bei 0° (nach Animpfen) 18 mg krist. D-Sarmentose, Smp. 63–74°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +14,6^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,183$ in Wasser).

11,948 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{18} = +0,172^\circ \pm 0,02^\circ$

Sarmutogenin (V). Die 68 mg rohes Genin gaben nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther 35 mg Sarmutogenin (V) in farblosen, zu Drusen vereinigten sechskantigen Prismen. Beim Erhitzen wurden die Kristalle bei ca. 150–160° opak und begannen bei 255° zu sintern, Smp. 258–262° (Zers. unter Gelbfärbung und Blasenbildung). Nach starkem Verreiben Smp. ca. 247–257° (Zers.). $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +48,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7970$ in Methanol).

8,047 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{15} = +0,39^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ Wir möchten den Herren Dr. *H. M. E. Cardwell* und Dr. *F. B. Strauss*, Oxford, auch hier unseren besten Dank für ihre wertvolle Hilfe und ihre eingehenden Berichte aussprechen, Herrn Dr. *Cardwell* auch besonders für anregende Diskussionen.

²⁾ Vgl. *S. Rangaswami & T. Reichstein*, Helv. **32**, 939 (1949).

Das über CaCl_2 ohne Vakuum getrocknete Präparat gab bei Trocknung 7,86% Gewichtsverlust; für $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (440,51), ber. 8,18%.

4,274 mg Subst. gaben 10,730 mg CO_2 und 3,036 mg H_2O (A. P.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (404,49) Ber. C 68,29 H 7,98% Gef. C 68,51 H 7,95%

Legal-Reaktion: positiv (rot); *Raymond*-Reaktion: positiv (blau). Das UV.-Spektrum siehe theort. Teil. Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 : farblos (im ersten Moment), blass gelblich (1 Min.), blass beige (30–60 Min.), farblos (90 Min. und später). Farbreaktion mit konz. (ca. 99-proz.) H_2SO_4 : farblos (im ersten Moment), zitronengelb (15 Min.), orangegelb (25 Min.), ockergelb (1–12 Std.). Diese sehr schwachen Färbungen sind für reine Präparate charakteristisch. Es genügen kleine Mengen von Sarmentogenin, um stark grüne und blaue Färbungen hervorzurufen; auch sehr kleine Zusätze von Sarverogenin rufen die entsprechenden starken Färbungen hervor. Das Genin gab bei der Papierchromatographie (Formamid-Chloroform) nur einen Fleck mit einer Laufgeschwindigkeit, die praktisch gleich war wie diejenige von Sarmentogenin.

Farbreaktion von Sarverogenin mit Alkali. Ca. 0,5 mg Genin werden in 3 kleinen Tröpfchen Methanol heiss gelöst, abgekühlt mit gleicher Menge methanolischer Kalilauge versetzt (30 g KOH in 100 g Methanol). Sarmentogenin und Sarmutogenin bleiben farblos. Sarverogenin färbt sich nach 10 Min. rosa und nach 2 Std. weinrot. Die Färbung bleibt mehrere Tage bestehen.

Sarmutogenin-acetat (VI). 26 mg Sarmutogenin (V) vom Smp. 256–260° in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 2 Tage bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 31 mg rohes Acetat. Aus Methanol-Äther 14 mg sechskantige, am Ende schräg abgeschnittene Prismen, Smp. 250–254°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +63,0 \pm 3^{\circ}$ (c = 0,7702 in Aceton).

7,775 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_{\text{D}}^{22} = +0,485 \pm 0,02^{\circ}$

3,613 mg Subst. gaben 8,780 mg CO_2 und 2,374 mg H_2O (A. P.)

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (488,56) Ber. C 66,37 H 7,43% Gef. C 66,32 H 7,35%

Dieses Acetat kristallisiert sehr leicht. Es ist in Chloroform und Aceton sehr gut, in Methanol etwas schwerer löslich. Mit 84-proz. H_2SO_4 gab es keine Färbung! Mit konz. H_2SO_4 wurden die folgenden Färbungen erhalten: farblos (im ersten Moment), blassgelb (1 Min.), gelb (5 Min.), gelb mit Rosastich oder beige (40 Min.), blass beige (75 Min.), gelblich (2 Std.).

Dehydrierungsversuch mit Sarmutogenin-acetat (VI). 8 mg VI (es wurde ein nicht ganz reines Präparat aus Mutterlaugen verwendet) in 2 cm³ Eisessig mit 0,04 cm³ 2-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung (= 0,8 mg CrO_3) versetzt und 2 Std. bei 20° stehengelassen, worauf die CrO_3 verbraucht war. Es wurden nochmals 0,04 cm³ derselben Lösung zugegeben und nochmals 15 Std. stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Nach Zusatz von 1 Tropfen Methanol wurde noch 12 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 7 mg rohes Neutralprodukt. Aus Methanol-Äther 2,5 mg Prismen, Smp. 248–254°; Misch-Smp. mit reinem Acetat (Smp. 250–254°, stark verrieben Smp. 245–250°) ebenso.

Hydrolyse von Musarosid (II). 130 mg Musarosid (reinstes Präparat vom Smp. 230–234°) wurden in 13 cm³ reinem Aceton gelöst, mit 0,13 cm³ konz. HCl versetzt und 15 Tage verschlossen bei 18° stehengelassen. Die leicht gelbliche Lösung wurde im Vakuum auf 7 cm³ eingengt, mit 6 cm³ Wasser versetzt und im Vakuum bei 20° erneut auf 5 cm³ eingengt. Dann wurde mit 5 cm³ Wasser und 10 cm³ Methanol versetzt und 30 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei das vorher teilweise ausgefallene Material in Lösung ging. Hierauf wurde im Vakuum auf 5 cm³ eingengt und sechsmal mit je 10 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser, 10-proz. KHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen im Vakuum 93 mg rohes Genin als fast farblosen Schaum.

Die salzsaure wässrige Phase und das erste Waschwasser wurden im Vakuum von Chloroformresten befreit, dann 1 Std. auf 100° erhitzt und anschliessend kalt mit Ag_2CO_3 neutralisiert. Das Filtrat wurde bei 0° kurz mit H_2S behandelt und durch ein mit wenig gewaschener Kohle gedichtetes Filter genutscht. Das klare Filtrat wurde im Vakuum

eingedampft. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, die leicht trübe Lösung mit einer Spur ausgekochter Kohle geklärt und eingedampft. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen; die filtrierte Lösung gab beim Eindampfen im Vakuum 26 mg rohen Zuckersirup.

Sarmutogenin (V) aus Musarosid (II). Die 93 mg rohes Genin wurden an 2,6 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform-(4:6), reinem Chloroform und Chloroform-Methanol-(99:1) eluierbaren Anteile (73 mg) gaben aus Methanol-Äther 27,5 mg Sarmutogenin (V) in Prismen, Smp. 255–260° (opak bei 130–160°), $[\alpha]_D^{18} = +47,3^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7934$ in Methanol).

8,009 mg Subst. zu 1,0094 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,375^\circ \pm 0,02^\circ$

Gewichtsverlust bei Trocknung 6,8%.

2,573 mg Subst. gaben 6,449 mg CO_2 und 1,860 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (404,49) Ber. C 68,29 H 7,98% Gef. C 68,40 H 8,09%

Nach Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit Präparat aus Sarmutosid (I).

Acetat. 19 mg Sarmutogenin aus Musarosid gaben nach üblichem Acetylieren 22 mg rohes Acetat. Aus Methanol-Äther 14,5 mg Prismen, Smp. 250–255°, $[\alpha]_D^{18} = +61,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9511$ in Aceton).

2,958 mg Subst. gaben 7,190 mg CO_2 und 2,025 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (488,56) Ber. C 66,37 H 7,43% Gef. C 66,31 H 7,66%

Nach Mischprobe und Farbreaktionen identisch mit Präparat aus Sarmutosid (I).

D-Digitalonsäurelacton (VIII) aus Musarosid. Die 26 mg roher Zuckersirup wurden in Wasser mit einer Spur Kohle behandelt und das klare Filtrat im Vakuum eingedampft. Der farblose und nunmehr klar wasserlösliche Sirup zeigte nach Trocknung $[\alpha]_D^{19} = +91,2^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,4146$ in Wasser nach 1 Std.). Nach Regenerierung wurden die verbleibenden 20 mg Zuckersirup in 0,5 cm^3 Wasser mit 15 mm^3 Brom wie früher beschrieben¹⁾ oxydiert. Die Aufarbeitung¹⁾ gab 18 mg rohes Lacton, das spontan kristallisierte. Sublimation im Molekular Kolben bei 0,03 Torr und 100–120° gab 16,5 mg Destillat. Aus Aceton-Äther, dann aus Aceton-Äther-Petroläther 9 mg farblose, zu Drusen vereinigte kurze Prismen; Smp. 134–136°, $\alpha_D^{18} = -78,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7513$ in Wasser²⁾).

7,535 mg Subst. zu 1,00293 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0,592^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde das von der Drehung regenerierte Material (Smp. 134–136°) 24 Std. bei 12 Torr und 20° über P_2O_5 getrocknet.

3,976 mg Subst. gaben 6,967 mg CO_2 und 2,477 mg H_2O (OAB)

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ (176,17) Ber. C 47,72 H 6,87% Gef. C 47,82 H 6,97%

Misch-Smp. mit authentischem Material ohne Depression.

Sarmutogenon (IX). 50 mg Sarmutogenin (Smp. 255–260°) wurden in 1 cm^3 reinstem Eisessig gelöst und zuerst bei 0°, dann bei 20° portionenweise mit je 0,2 cm^3 , insgesamt mit 1,2 cm^3 CrO_3 -Eisessig-Lösung (entspr. 24 mg CrO_3) versetzt. Nach jedem Zusatz wurde gewartet, bis die CrO_3 verbraucht war, was zuerst ca. 10 Min., dann ca. 30 Min. in Anspruch nahm. Zum Schluss wurde noch 5 Std. stehengelassen, worauf noch CrO_3 nachweisbar war. Dann wurde mit 0,2 cm^3 Methanol versetzt und 12 Std. bei 20° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 39 mg neutrales Rohprodukt als blassgelblichen Schaum. Aus Methanol-Äther 20 mg hellgelbe Nadeln, Smp. 222–224°, $[\alpha]_D^{21} = +75,9^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,6652$ in Methanol).

6,715 mg Subst. zu 1,0094 cm^3 ; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,505^\circ \pm 0,02^\circ$

¹⁾ C. W. Shoppee & T. Reichstein, Helv. **23**, 975 (1940); vgl. auch F. Reber & T. Reichstein, Helv. **29**, 343 (1946).

²⁾ J. D. Lamb & S. Smith, Soc. **1936**, 442, fanden für D-Digitalonsäure-lacton aus Emicymarin Smp. 137–138°, $[\alpha]_D^{19} = -83^\circ$ ($c = 3,23$ in Wasser).

Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,01 Torr und 80° über P₂O₅ getrocknet; der Smp. sank dabei auf 203–208°.

3,207 mg Subst. gaben 8,072 mg CO₂ und 2,090 mg H₂O (OAB)

C₂₃H₃₀O₆ (402,47) Ber. C 68,63 H 7,51%

C₂₃H₂₈O₆ (400,46) Ber. „ 68,98 „ 7,05% Gef. C 68,69 H 7,29%

Das UV.-Absorptionsspektrum siehe theoret. Teil. Aus den Sodalösungen liessen sich mit Chloroform 6 mg saure Oxydationsprodukte erhalten, die nicht kristallisierten.

Sarmutogenol (X)¹. 70 mg Sarmutogenin vom Smp. 252–258° wurden in frisch über Na dest. Dioxan warm gelöst, auf 20° abgekühlt, mit der Lösung von 40 mg NaBH₄ in 1,5 cm³ 60-proz. Dioxan versetzt und 20 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurden 1,2 cm³ Wasser zugegeben und mit 2-n. H₂SO₄ auf pH = 2–3 gebracht (Prüfung mit Bromphenolblau- und Bromthymolblaupapier) und 1 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 30° auf 2,5 cm³ eingengt, mit 2,5 cm³ Wasser versetzt und erneut eingengt und diese Operation nochmals wiederholt. Die verbleibende Lösung wurde einmal mit 15 cm³ Chloroform und viermal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit Wasser und wenig Sodalösung gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Auszüge lieferten beim Eindampfen 3 mg Chloroformextrakt und 64 mg Chloroform-Alkohol-(2:1)-Extrakt; beides als farblosen Schaum. Das vereinigte Material wurde in 7 cm³ Methanol gelöst, mit 4,2 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ und der Lösung von 70 mg Mannit in 2,8 cm³ Wasser versetzt und 25 Min. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde im Vakuum auf 7 cm³ eingengt, mit 7 cm³ Wasser versetzt und erneut im Vakuum bei 20° auf 7 cm³ eingengt. Dann wurde viermal mit je 20 cm³ Chloroform-Alkohol-(2:1) ausgeschüttelt. Die wie oben gewaschenen und getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 58 mg rohes Sarmutogenol. Aus Aceton-Äther 31 mg feine Nadeln, Smp. 250–272°. Diese wurden zweimal aus Methanol-Äther umkristallisiert. 16 mg kleine Prismen, die bei 220–230° opak wurden und dabei teilweise zerspritzten; bei 250° trat nochmals Umwandlung ein und endgültiger Smp. 273–277°, $[\alpha]_D^{18} = +12,5^{\circ} \pm 3,5^{\circ}$ (c = 0,6220 in Methanol).

6,280 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0,078^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,394 mg Subst. gaben 10,946 mg CO₂ und 3,307 mg H₂O (A.P.)

C₂₃H₃₄O₆ (406,50) Ber. C 67,95 H 8,43% Gef. C 67,98 H 8,42%

Das UV.-Absorptionsspektrum siehe theoret. Teil. Färbung mit 84-proz. H₂SO₄: farblos (0 Min.), blassgelb (15 Sek.), blass beige (1 Min.), bräunlich beige (10 Min.), blass braungrün (25–45 Min.), blass lichtgrün (1–1½ Std.), dann ganz verblässend. Mit konz. H₂SO₄: orange (0–10 Min.), ocker mit hellgrünem Rand (30 Min.), gelbbraun mit Olivstich (45–60 Min.), olivbraun (1¼–2 Std.), beige (12 Std.).

Sarmutogenol-acetat. 39 mg rohes Sarmutogenol (Kristalle und Mutterlaugen) in 0,3 cm³ abs. Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 20 Std. bei 35° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung mit Chloroform gab 42 mg rohes Acetat, das auch nach Chromatographie an Al₂O₃ bisher nicht kristallisierte.

Prüfung von Sarverogenin (XIII) auf Methoxylgehalt. Sarverosid und andere Sarverogeninglykoside geben meistens einen zu hohen Methoxylgehalt. Daher wurde Sarverogenin aus Aceton-Äther umkristallisiert und 5 Std. bei 100° und 0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet. Das Präparat zeigte Smp. 130–145°/210–216°.

2,719 mg Subst. verbr. 0,750 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃ (Zeisel-Vieböck) (OAB)

C₂₃H₃₂O₇ (420,49) Ber. –OCH₃ 0% Gef. –OCH₃ 2,85%

C₂₃H₃₂O₇·CH₃OH (452,53) Ber. „ 6,85%

Wir vermuten, dass schwer entfernbares Kristallmethanol vorhanden ist, oder dass der Stoff beim Kochen mit HJ etwas Formaldehyd abspaltet, der nachher zu CH₃J reduziert wird.

Dehydrierungsversuch mit Sarverogenin-dibenzoat (XIV). 16 mg Sarverogenin-dibenzoat (XIV) vom Doppel-Smp. 180–188°/235° wurden in 0,2 cm³ reinstem Eisessig gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 0,45 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (entspr.

¹) Vgl. A. Hunger & T. Reichstein, B. 85, 635 (1952).

9 mg CrO₃) versetzt und 6 Std. bei 20° stehengelassen, worauf noch CrO₃ nachweisbar war. Nach Zusatz von 2 Tropfen Methanol wurde noch 12 Std. stehengelassen. Aufarbeitung und Kristallisation aus Methanol-Wasser gab 14 mg Kristalle, Smp. 183–192°/235°. Mischprobe mit Ausgangsmaterial ebenso.

Sarverogenol. 200 mg Sarverogenin (Smp. 223–225° aus Wasser) wurden in 6 cm³ Dioxan mit 80 mg NaBH₄ in 6 cm³ 60-proz. Dioxan wie bei Sarmutogenol beschrieben reduziert und gaben 162 mg rohes Sarverogenol, das bisher nicht kristallisierte. 90 mg davon wurden benzoiliert und das rohe Benzoat (310 mg) an 9 g Al₂O₃ chromatographiert, doch liessen sich keine Kristalle erhalten.

Nach Chromatographie einer Probe (134 mg) rohen Sarverogenols liessen sich aus Fraktion 6 (5 mg, eluiert mit Chloroform-Methanol-(99:1)) aus feuchtem Methanol-Äther 1,5 mg Kristalle, Smp. 252–256° erhalten, die anderen Fraktionen kristallisierten nicht.

Sarverogenol-acetat (XIX)¹⁾, 120 mg rohes Sarverogenol in 1,5 cm³ abs. Pyridin und 1,0 cm³ Acetanhydrid 20 Std. bei 35° stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 134 mg Rohprodukt. Aus Methanol-Äther nach längerem Reiben 40 mg rohe Kristalle, Smp. 256–273°. Kristalle und Mutterlaugen wurden an Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Benzol-Chloroform (von 40–60% Chloroformgehalt) eluierten Anteile gaben aus Methanol-Äther 37 mg flache Spiesse, Smp. 259–281°, nach Umkristallisieren 29 mg Spiesse, Smp. 274–283° (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = +53,6^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,10$ in Chloroform).

11,10 mg Subst. zu 1,0094 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +0,59^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

4,774 mg Subst. gaben 11,137 mg CO₂ und 3,072 mg H₂O (A. P.)

C₂₃H₄₀O₁₀ (548,61) Ber. C 63,49 H 7,35% Gef. C 63,66 H 7,20%

Legal-Reaktion: positiv (rot); Raymond-Reaktion: positiv (blauviolett), Farbreaktion mit konz. H₂SO₄: rotorange (0–1 Min.), orangerosa mit graublauem Rand (10 Min.), rotbraun mit bläulichem Rand (20 Min.), dunkelgrau (40 Min.), grünblau (60 Min.), smaragdgrün (1 ½–3 Std.).

Dehydrierungsversuch mit Sarverogenol-acetat (XIX) mit CrO₃¹⁾. 40 mg XIX vom Smp. 274–283° (Zers.) in 1 cm³ Eisessig mit 0,23 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung (4,6 mg CrO₃) versetzt und 4 Std. bei 18° stehengelassen, worauf noch CrO₃ nachweisbar war. Nach Zusatz von 1 cm³ Methanol wurde noch 18 Std. stehengelassen. Übliche Aufarbeitung gab 40 mg Rohprodukt. Aus Methanol 36 mg Spiesse oder rhombische Plättchen, Smp. 275–283°, $[\alpha]_D^{24} = +50,1^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,237$ in Chloroform). Die Mischprobe mit Ausgangsmaterial schmolz gleich.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-Chemischen Anstalt, Basel, (Leitung E. Thommen) (OAB), teils bei Herrn A. Peisker, Brugg, (A. P.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Sarmutosid (I) und Musarosid (II) enthalten dasselbe Aglykon und unterscheiden sich nur im Zuckeranteil. Das Aglykon wird als Sarmutogenin (V) bezeichnet. Im Sarmutosid ist es β -glykosidisch mit D-Sarmentose (IV) verknüpft, im Musarosid analog mit D-Digitulose (VII).

Die Eigenschaften des Sarmutogenins (C₂₃H₃₂O₆) und seiner Derivate, insbesondere das UV.-Absorptionsspektrum des Sarmutogenons, das aus Sarmutogenin durch Dehydrierung mit CrO₃ entsteht, machen es wahrscheinlich, dass Sarmutogenin ein 11-Oxy-12-ketodigitoxigenin oder ein 12-Oxy-11-ketodigitoxigenin darstellt.

Pharmazeutische Anstalt und
Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ Dieser Versuch wurde von Herrn K. Mohr ausgeführt.