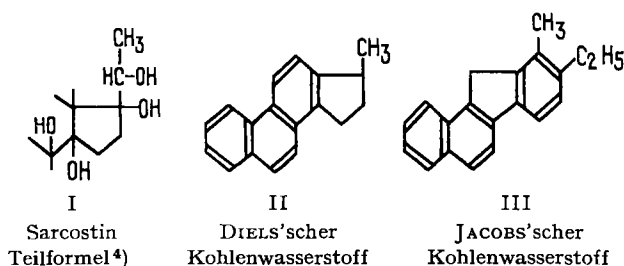


70. Die Dehydrierung von Sarcostin mit Selen¹⁾Glykoside und Aglykone, 197. Mitteilung²⁾

von J. M. Nascimento, H. Jäger, Ch. Tamm und T. Reichstein

(31. I. 59)

CORNFORTH & EARL³⁾ erhielten durch saure und alkalische Hydrolyse eines oder mehrerer amorpher Esterglykoside aus *Sarcostemma australe* R. BR. (*Asclepiadaceae*) ein krist. Aglykon $C_{21}H_{34}O_6 + H_2O$, das sie Sarcostin nannten. Es lieferte ein krist. Tri-O-acetyl-Derivat⁴⁾. Auf Grund von Abbau-Reaktionen wurde die Teilformel I abgeleitet⁴⁾. Auch die 2 restlichen O-Atome sollen als HO-Gruppen vorliegen. Im Sarcostin war nur eine Doppelbindung nachweisbar. Danach sollte es ein tetracyclisches C-Gerüst enthalten. Die genannten Autoren haben Sarcostin auch mit Selen dehydriert. Sie erhielten dabei u. a. einen Kohlenwasserstoff, den sie nicht völlig reinigen konnten, von dem sie aber annahmen, dass er mit dem DIELS'schen Kohlenwasserstoff (II) identisch ist. Sie vermuten daher, dass Sarcostin ein Sterinderivat darstellt.



Wir haben Sarcostin seither auch aus einer anderen *Asclepiadaceae* (*Asclepias glaucophylla* (SCHLECHTER)) isoliert⁵⁾⁶⁾ und haben 1 g davon ebenfalls mit Selen (24 Std. bei 310°) dehydriert⁷⁾. Dabei erhielten wir ein Stoffgemisch, aus dem sich neben flüssigen Anteilen ein krist. Kohlenwasserstoff (Subst. α_1) sowie in kleiner Menge (5 mg rohe Kristalle) ein krist. Keton (Subst. α_2) isolieren liessen. Letzteres gab die in den Fig. 1 und 2 wiedergegebenen UV.- und IR.-Spektren. Für eine Analyse reichte das Material nicht aus. Nach dem UV.-Spektrum könnte ein Fluorenderivat vorliegen⁸⁾. Das IR.-Spektrum in CH_2Cl_2 deutet auf ein nicht konjugiertes, offenkettiges oder Sechsring-Keton.

¹⁾ Auszug aus der Diss. J. M. NASCIMENTO, Basel, die demnächst erscheint.

²⁾ 196. Mitteilung, O. RENKONEN, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 182 (1959).

³⁾ J. W. CORNFORTH & J. C. EARL, *J. chem. Soc.* **1939**, 737.

⁴⁾ J. W. CORNFORTH & J. C. EARL, *J. chem. Soc.* **1940**, 1443.

⁵⁾ Vgl. spätere Mitteilung.

⁶⁾ Derselbe Stoff wurde in unseren Laboratorien auch aus *Pachycarpus lineolatus* (DECNE) BULLOCK (*Asclepiadaceae*) erhalten⁶⁾ und dürfte auch in andern Vertretern dieser Pflanzenfamilie enthalten sein.

⁷⁾ Diese Dehydrierung wurde durchgeführt, bevor wir erkannt haben, dass es sich bei unserem Aglykon um Sarcostin handelte.

⁸⁾ R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York 1951, Nr. 311.

Der in etwas grösserer Menge (42 mg rohe Kristalle) erhaltene krist. Kohlenwasserstoff war nach Smp., Mischprobe, UV.- und IR.-Spektrum identisch mit dem JACOBSCHEN Kohlenwasserstoff (III), dessen Konstitution kürzlich durch Synthese bewiesen wurde⁹⁾. Danach besteht die Möglichkeit, dass Sarcostin kein normales, sondern ein C-Nor-D-homo-steroid darstellt. Als sicherer Beweis, dass dieses C-Gerüst bereits im Sarcostin vorliegt, kann dies Ergebnis der Dehydrierung aber nicht gelten.

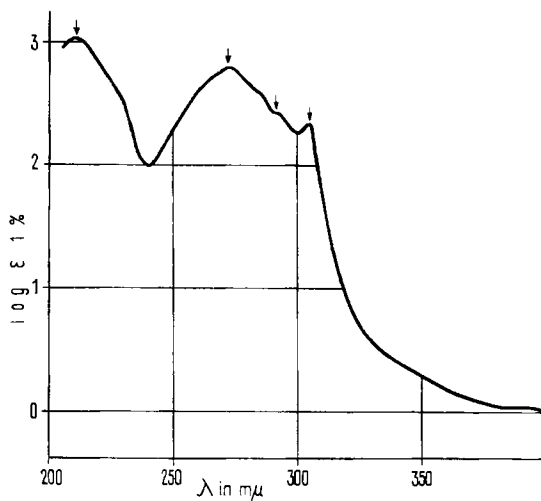


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektrum des krist. Ketons (Subst. α_2),

Smp. 147–150°, das bei der Dehydrierung von Sarcostin mit Selen erhalten wurde, 0,024-proz. Lösung in Alkohol¹⁰⁾; Maxima auf 1% berechnet bei 211 m μ ($\log \epsilon = 3,02$), 212 m μ ($\log \epsilon = 2,79$), 291 m μ ($\log \epsilon = 2,42$) und 305 m μ ($\log \epsilon = 2,34$)

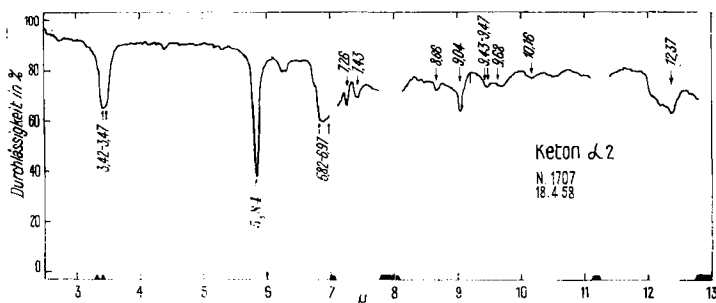


Fig. 2. IR.-Absorptionsspektrum des krist. Ketons (Subst. α_2),

Smp. 147–150°, das bei der Dehydrierung von Sarcostin mit Selen erhalten wurde. 0,7 mg zu 0,045 ml CH_2Cl_2 ; $d = 0,2 \text{ mm}$ ¹¹⁾

⁹⁾ Vgl. M. OSOWIECKI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 1606 (1958), sowie L. KELLER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **41**, 1633 (1958).

¹⁰⁾ Aufgenommen von Herrn G. ROTZLER mit einem Unicam SP 500-Spektr-Photometer mit multipliiert 1-P-28.

¹¹⁾ Aufgenommen von Herrn G. ROTZLER in einem PERKIN-ELMER-double-beam-IR.-Spektr-Photometer, Mod. 21.

Es mag erwähnt werden, dass in einem anderen Versuch Sarcostin mit Selen 36 Std. auf 350° erhitzt wurde. Danach konnte gar kein JACOBS'scher Kohlenwasserstoff (III), sondern nur wenig eines Chrysenkohlenwasserstoffs isoliert werden¹²⁾. Der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff ist demnach bei so hoher Temperatur gegen Selen nicht beständig. Der DIELS'sche Kohlenwasserstoff (II) wird dagegen nach KÄGI & MIESCHER¹³⁾ bei 350° in besserer Ausbeute erhalten als bei 310–315°¹⁴⁾.

Der Eine von uns (J. M. NASCIMENTO) dankt dem *Instituto de Alta Cultura Portugal* für ein Stipendium. Ferner danken wir für einen Betrag aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes*.

Experimentelles. – Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber ca. $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Aufnahme der UV.- und IR.-Spektren wurden 45 Min. bei 60–70° und 12 Torr getrocknet. Die Adsorptionschromatographie wurde nach dem Durchlaufverfahren¹⁵⁾ an saurem Al₂O₃ («WOELM», Aktivitätsstufe I) ausgeführt.

Für Lösungsmittel wurden folgende Abkürzungen verwendet: Ae = Diäthyläther, Alk = 96-proz. Äthanol, Bc = Benzol, Chf = Chloroform, Hex = Hexan, Me = Methanol, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, W = Wasser.

Dehydrierung von Sarcostin mit Selen. 1 g Sarcostin aus *Asclepias glaucophylla*⁵⁾ wurde mit 2 g schwarzem Selenpulver gut verrieben und 24 Std. im evakuierten Bombenrohr auf 310° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet, und die flüchtigen Produkte im Vakuum bei 45–50° entfernt. Der Bombeninhalt wurde dann gut verrieben und zweimal mit je 75 ml Ae während 30 Min. unter Rückfluss erhitzt.

Die Filtrate wurden mit 50 ml 2-n. HCl, zweimal mit je 50 ml 2-n. NaOH und zweimal mit je 50 ml W ausgeschüttelt. Jeder Extrakt wurde wieder zweimal mit je 50 ml Ae gewaschen. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, getrocknet und eingedampft. Rückstand 594 mg blau fluorezierendes, dickflüssiges Öl (*Neutrallteil*).

Die NaOH-Auszüge wurden vereinigt, mit H₃PO₄ angesäuert (pH 4–5) und zweimal mit je 50 ml Ae ausgeschüttelt. Die Ae-Extrakte gaben nach Waschen mit W und Trocknen über Na₂SO₄ 68 mg Eindampfrückstand. Diese stechend riechende Flüssigkeit wurde destilliert und gab folgende Fraktionen: I, Badtemp. bis 160°, 12 Torr: 14 mg braune Flüssigkeit; II, Badtemp. bis 160°, 0,05 Torr: 12 mg braune Flüssigkeit; Rückstand: 31 mg, dunkelbraun, glasig. Die Destillate I und II gaben mit FeCl₃ + K₃[Fe(CN)₆] positive Reaktion auf Phenole¹⁶⁾. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Der Neutrallteil (594 mg) wurde im Molekularkolben bei 0,05 Torr destilliert und gab folgende Fraktionen: 1. Badtemp. 100°: 32 mg gelbbraune Flüssigkeit. 2. Badtemp. 100–150°: 158 mg rotbraune Flüssigkeit. 3. Badtemp. 150–200°: 178 mg dunkelbraunes Öl, zum Teil fest; Rückstand 194 mg, dunkelbraun, glasig.

Alle Destillate wurden vereinigt und an 16 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren dienten je 35 ml der in der Tabelle genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 5–11 gaben aus Alk 42,0 mg Kristalle, Smp. 100–125°. Sie wurden in 40 ml Pn gelöst und viermal mit je 1 ml conc. H₂SO₄ und je einmal mit 1 ml W, 1 ml 50-proz. KOH und 1 ml W gewaschen. Die über Na₂SO₄ getrocknete Pn-Lösung hinterliess beim Eindampfen 26,0 mg krist. Rückstand vom Smp. 140–148°. Er wurde bei 0,05 Torr und 130–140° Badtemp. sublimiert. Das farblose Sublimat (20 mg) gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Me-An 8 mg Subst. α_1 (= JACOBS'scher Kohlenwasserstoff) in farblosen Blättchen, Smp. 146–148°; Misch-Smp. mit synthetischem Vergleichsmaterial (Smp. 154–155°): 150–153°. Auch die UV.- und IR.-Spektren waren identisch. Die Substanz ist löslich in Pe und unlöslich in Me.

¹²⁾ Dieser Versuch ist von Frau Dr. E. ABISCH (Diss. Basel 1957) mit einem aus *Pachycarpus lineolatus* isolierten Präparat durchgeführt worden, das auch erst nachträglich mit Sarcostin identifiziert wurde⁵⁾.

¹³⁾ H. KÄGI & K. MIESCHER, *Helv.* **22**, 683 (1939).

¹⁴⁾ Dies konnte von Frau Dr. E. ABISCH in Vorversuchen bestätigt werden.

¹⁵⁾ T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPÉE, *Disc. Trans. Farad. Soc.* **1949**, 305.

¹⁶⁾ G. M. BARTON, R. S. EVANS, J. A. F. GARDNER, *Nature* **170**, 249 (1952).

Chromatographie der destillierbaren Neutrallteile

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Eindampfrückstand				
		roh		Kristalle		
		mg	Habitus	mg	Smp.	Bezeichnung
1-4	Pn	163,5	fluoresz. Öl	—	—	—
5-6	Pn-Hex-(50:50)	16,0	gelbes Öl	} 42,0	100-125°	Substanz α_1
7-10	Pn-Hex-(50:50)	28,5	gelbes Öl			
11	Hex-Bc-(99,5:0,5)	11,0	gelbes Öl			
12-16	Hex-Bc-(99:1) bis - (75:25)	19,5				
17	Hex-Bc-(50:50)	5	gelbes Öl	} 5	140-150°	Substanz α_2
18	Be	10	gelbes Öl			
19-22	Be, Be-Chf, Chf	76,5	braunes Öl	—	—	—

Die Fraktionen 17 und 18 gaben aus Alk 5 mg fast farblose Kristalle. Sie wurden bei 110-125° Badtemp. und 0,02 Torr sublimiert¹⁷⁾. Das Sublimat gab aus Ac 2,6 mg grosse Nadeln, Smp. 135-145°. Umkristallisieren aus Me-Ac lieferte 0,6 mg Subst. α_2 , vom Smp. 147-150°; UV.- und IR.-Spektren vgl. Fig. 1 und 2. Die Substanz ist unlöslich in Pe, schwer löslich in Be und gut löslich in Chf.

Zusammenfassung

Sarcostin wurde mit Selen dehydriert. Dabei entstand ein krist. Kohlenwasserstoff, der sich mit dem JACOBS'SCHEN Kohlenwasserstoff (III) identifizieren liess. Ausserdem liess sich in sehr geringer Menge ein krist. Keton isolieren, dessen Spektren ungefähr auf ein Fluorenderivat passen würde, das eine nicht konjugierte, offenkettig oder in einem Sechsring gebundene Ketogruppe enthält.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

¹⁷⁾ Wir danken Herrn J. v. EUW bestens für die Reinigung dieser Substanz.

71. Zur Ozonolyse von Bufadienoliden

Über Krötengifte, 16. Mitteilung¹⁾

von **Herbert Schröter** und **Kuno Meyer**

(31. I. 59)

Für die Überführung herzwirksamer Genine vom Typus der Cardenolide in die ihnen zugrunde liegenden Steroidsäuren hat sich der erstmals von MEYER & REICHSTEIN²⁾ beschriebene Abbau mit Ozon besonders bewährt, da sich dabei bedeutend bessere Ausbeuten an kristallisierten Ätiansäuren erzielen lassen als beim Abbau mit KMnO_4 in Aceton³⁾. Für die Gewinnung der Ätiansäuren aus den Carden-(20:22)-oliden sind nach der Ozonmethode²⁾ die folgenden Stufen zu durchlaufen:

¹⁾ 15. Mitt. J. P. RUCKSTUHL & K. MEYER, *Helv.* **41**, 2121 (1958).

²⁾ K. MEYER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **30**, 1508 (1947).

³⁾ M. STEIGER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **21**, 828 (1938); F. HUNZIKER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **28**, 1472 (1945).