

*β*-Carbolincarbonsäure-(1)-methylester. 81 mg der Benzalverbindung in 10 ml Aceton wurden bei 0° allmählich mit einer Lösung von 126 mg Kaliumpermanganat in Aceton behandelt. Nach Zusatz von Wasser und Einleiten von Schwefeldioxid zwecks Lösung des Braunsteins wurde eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und zur Abtrennung der Benzoesäure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wurde die wässrige Phase wieder eingedampft und der getrocknete Rückstand mit abs. Methanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nun wurde nochmals eingedampft, der Rückstand zwischen wässrigem Ammoniak und Chloroform verteilt und der Chloroformauszug in üblicher Weise aufgearbeitet. Durch Umkristallisieren aus Aceton-Pentan und Sublimation bei 80–100° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 Torr erhielt man den Ester in Form von Nadeln mit dem Smp. 168°. Ausbeute: 25 mg.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$  (226,23) Ber. C 69,01 H 4,46 N 12,38% Gef. C 68,75 H 4,55 N 12,04%  
UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol):  $\lambda_{max}$ : 372 (3,77), 300 (4,01), 274 (4,28), 258 (4,23), 246 (4,23);  $\lambda_{min}$ : 330 (3,11), 286 (3,86), 264 (4,20), 250 (4,21), 230 (3,98).

1-Hydroxymethyl-*β*-carbolin. 2,9 mg des vorher beschriebenen Esters in 5 ml Äther hat man in üblicher Weise mit Lithiumaluminiumhydrid bei 20° reduziert und unter Zusatz von Seignettesalzlösung aufgearbeitet. Das aus Methanol-Äther und Aceton-Pentan umkristallisierte Reduktionsprodukt schmolz nach zweimaliger Hochvakuumsublimation (140–150° Badtemperatur) bei 229–231°. Ausbeute der schwach gelblichen Prismen: 2 mg. Die Verbindung zeigt in Alkohol und verd. Säure praktisch das UV.-Spektrum von Harman.

$C_{12}H_{10}ON_2$  (198,22) Ber. C 72,71 H 5,09% Gef. C 72,83 H 5,33%

Die Massenspektren wurden auf einem AEI-Instrument Modell MS-2-H bei 70 V Elektronenspannung und Temperaturen von 170° aufgenommen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur I des in sehr kleiner Menge in den Wurzeln von *Pleiocarpa tubicina* STAFF vorkommenden gelben Indolalkaloids Tuboflavin wurde durch Abbaureaktionen und mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität,  
und Physik.-Chem. Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule

### 54. Die Cardenolide von *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK

Glykoside und Aglykone, 246. Mitteilung<sup>1)</sup>

von M. L. Lewbart, W. Wehrli und T. Reichstein

(17. I. 63)

*Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK<sup>1a)</sup> ist eine im Südosten Afrikas heimische Asclepiadacee, die vor Sammlung des hier beschriebenen Materials nur einmal<sup>2)</sup> gefunden wurde, und zwar im Januar 1907 von C. F. M. SWYNNERTON in Mozambique. Nach orientierenden Vorversuchen<sup>3)</sup> ist sie reich an Cardenolid-Glykosiden. Hier wird eine erste chemische Analyse beschrieben.

<sup>1)</sup> 245. Mitteilung: P. ST. JANIÁK *et al.*, *Helv.* 46, 374 (1963).

<sup>1a)</sup> A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae IX, *Kew Bulletin* 15, 193 (1961).

<sup>2)</sup> Es ist daher nicht möglich die Verbreitung genauer anzugeben.

<sup>3)</sup> EVA ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* 45, 2090 (1962).

*Beschaffung des Ausgangsmaterials.* Es standen die folgenden Proben zur Verfügung, die alle von Herrn Dr. I. B. POLE EVANS ca. 50 Meilen nördlich von Umtali, Südrhodesien (Afrika), auf ca. 6000 Fuss Höhe ü. M. gesammelt worden waren. Es standen gute Herbarmuster mit Blüten zur Verfügung (vgl. Fig. 1). Die botanische Bestimmung erfolgte durch Herrn BULLOCK im Herbarium von Kew-Gardens<sup>4)</sup>.

*Probe a):* 0,28 kg (10 ozs) reife Früchte mit Samen (vgl. Fig. 2). Gesammelt am 27. November 1960. POLE EVANS Nr. 5936. Briefe vom 27. 11. 60 und 13. 1. 61. Erhalten in Basel am 1. 3. 61.

*Probe b):* 1,35 kg (3 lbs) getrockneter holziger Stamm. POLE EVANS, Nr. 5936, gesammelt daselbst, Brief vom 5. 2. 61, erhalten am 25. 3. 61.

*Probe c):* 0,78 kg (1,75 lbs) getrockneter unterirdischer Stamm, POLE EVANS, Nr. 6045, gesammelt 12. 2. 61 ca. 3 Meilen von obigem Standort, Briefe vom 13. und 17. 2. 61, erhalten am 29. 3. 61.

*Probe d):* 2,8 kg (6,25 lbs) leere Fruchtschalen, gesammelt am 4. 8. 1960, Standort wie Proben a), b), erhalten am 20. 7. 61.

*Probe e):* 0,9 kg (2 lbs) Zweige und Stengel, gesammelt am 4. 8. 1960, Standort wie Proben a)–b), erhalten am 20. 7. 61.

*Probe f):* 2,15 kg (4,75 lbs) Wurzeln, gesammelt am 4. 8. 1960, Standort wie Proben a)–b), erhalten am 20. 7. 61.

*Extraktion und Vortrennung der Extrakte.* 1,2 kg Holz (Probe b) wurden fein gemahlen und nach früher beschriebener Methode<sup>5)</sup> mit wässrigem Alkohol extrahiert. Nach Entfernung petroläther-löslicher Anteile und Reinigung mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  wurde bei pH 6 im Vakuum eingengt und die wässrige Lösung fraktioniert mit Chloroform, dann mit Chloroform-Alkohol-Gemischen ausgeschüttelt. Über das Resultat orientiert Tabelle 1.

Tabelle 1. Ausbeute an Rohextrakten aus 1,2 kg Holz<sup>6)</sup>

Art des Extraktes	Ausbeute		KEDDE-Reaktion <sup>7)</sup>
	in g	in %	
Pc-Extr.	12,4	1,03	—
Chf-Extr.	16,8	1,40	++
Chf-Alk-(2:1)-Extr.	26,0	2,16	++
Chf-Alk-(3:2)-Extr.	4,8	0,40	+

Bisher wurde nur der Chf-Extrakt untersucht, der die am schwächsten polaren Anteile enthielt. Durch Kombination von Papierchromatogrammen (Fig. 3–6) und von Dünnschichtchromatographie (Fig. 7) liessen sich in diesem Material total 16 KEDDE-positive Stoffe nachweisen. Sie wurden mit den Buchstaben A, B, B', C, D, E, G, H, I, J, K, L, M, N, P und R bezeichnet. Daneben waren kleine Mengen stärker polarer Stoffe anwesend, die in grösseren Mengen in den Chf-Alk-Extrakten enthalten waren und die nicht untersucht wurden. Von den genannten Stoffen liessen sich E, G und L in Papierchromatogrammen nur schlecht trennen, besser auf Dünnschicht-

<sup>4)</sup> Wir möchten Herrn Dr. I. B. POLE EVANS, Herrn A. A. BULLOCK sowie dem Direktor der ROYAL BOTANICAL GARDENS KEW auch hier unseren Dank für ihre erneute Hilfe aussprechen. Die Pflanze kann leicht mit *Dregea macranthea* KLOTZSCH verwechselt werden.

<sup>5)</sup> P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1740 (1951); **35**, 45 (1952).

<sup>6)</sup> Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

<sup>7)</sup> D. L. KEDDE, *Diss. Leiden* 1946; *Pharmac. Weckbl.* **82**, 741 (1947). Ausführung vgl. Exper. Teil. Dieses Reagens gibt mit allen Butenoliden eine blauviolette Färbung; Empfindlichkeit im Papierchromatogramm ca. 0,01 mg, auf der Dünnschichtplatte ca. 0,005 mg.

Tafel I



Fig. 1. *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK. *Herbarmuster mit Blüten Nr. 5997.*  
In evergreen forest amongst rocks. Inyanga distr. S. Rhodesia. 27. Nov. 1960, 6000 ft.  
(Legit I. B. POLE EVANS)



Fig. 2. *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK. Reife Früchte mit Samen Nr. 5997.  
Vom gleichen Standort wie Herbarmuster Fig. 1. 27. Nov. 1960 (Legit I. B. POLE-EVANS)

platten. Umgekehrt wurden C und E, sowie M und G, auf der Platte im verwendeten System nicht getrennt, wohl aber in Papierchromatogrammen. Zur weiteren Differenzierung wurden bei der Plattenchromatographie auch noch *p*-Toluolsulfonsäure<sup>8)</sup> sowie Vanillin-Perchlorsäure<sup>9)</sup> verwendet. Nach Besprühen mit *p*-Toluolsulfonsäure (20% in Alk) und Erhitzen auf 110° gaben auch KEDDE-negative Stoffe meistens deutliche Flecke, das KEDDE-Reagens konnte nachträglich bei derselben Platte noch gut verwendet werden. Das Vanillin-Perchlorsäure-Reagens gab nach Erhitzen auf 110° violettblaue Flecke bei allen Glykosiden, die 2-Desoxyzucker enthielten. Auch hier liess sich nachträglich noch mit KEDDE-Reagens entwickeln.

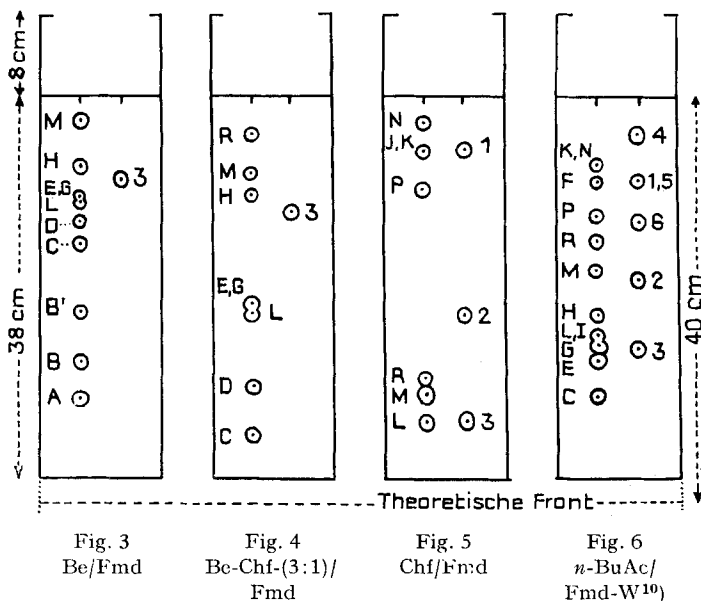


Fig. 3–6 sind Beispiele von Papierchromatogrammen, schematisiert aber massgetreu. Ausführung absteigend nach früheren Angaben<sup>11)</sup>, Beladung des Papiers mit einer Lösung von 30% ruhender Phase in Aceton. Entwicklung mit KEDDE-Reagens<sup>7)</sup>. 1 = Sarmetogenin, 2 = Periplogenin, 3 = Xysmalogenin, 4 = Strophanthidol, 5 = Strophanthidin, 6 = Pachigenin.

Durch die weiter unten beschriebenen Trennungsoptionen liessen sich von den 16 nachgewiesenen Stoffen die folgenden zehn in einheitlichen Kristallen gewinnen: C, E, G, H, J, K, L, M, P und R. Die übrigen 6 Stoffe waren nur in kleinen Mengen anwesend und wurden teilweise angereichert, aber nicht rein erhalten. Ausserdem wurde ein kristallisiertes KEDDE-negatives Glykosid (50 mg Präp. 37 B, Smp. 252–255°, Xanthhydrilreaktion positiv) isoliert. Ob noch weitere KEDDE-negative Glykoside anwesend sind, wurde nicht untersucht.

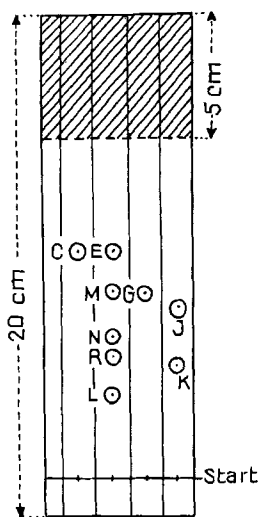
<sup>8)</sup> O. SCHINDLER, Privatmitteilung.

<sup>9)</sup> A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, *Analyt. Chemistry* 31, 2020 (1959).

<sup>10)</sup> V. R. MATTOX & M. L. LEWBART, *Arch. Biochem. Biophys.* 76, 362 (1958).

<sup>11)</sup> a) O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* 34, 108 (1951); b) H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 36, 357 (1953); c) F. KAISER, *Chem. Ber.* 88, 556 (1955). – Die Front ist hier überall eben abgetropft. Die Laufstrecken sind alle auf eine theoretische Front von 40 cm berechnet.

*Ausführung der präparativen Trennungen.* Der Chf-Extrakt wurde zuerst an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, wobei die Substanzen J, K und M in reinen Kristallen erhalten wurden. Von den verbleibenden Gemischen wurden drei Gruppen durch Verteilungschromatographie (mit Formamid auf Kieselgur als ruhende Phase<sup>13</sup>) getrennt, wobei in einem Fall eine Adsorptionschromatographie an  $\text{SiO}_2$  angeschlossen wurde (zur Isolierung von L). Weitere Gemische wurden durch präparative Papierchromatographie<sup>14</sup> getrennt. Tab. 2 gibt die Ausbeuten der 10 in Kristallen isolierten Stoffe; ferner wird eine rohe Schätzung der wirklich im Chf-Extrakt vorhandenen Mengen für alle 16 nachgewiesenen Substanzen gegeben.



Wattebausch aufgedrückt, mit Filterpapier zum Aufsaugen des Lösungsmittels.

Fig. 7. *Dünnschichtchromatographie*  $\text{SiO}_2$  auf Linienglas<sup>12</sup>, Äthylacetat aufsteigend, 4 Std. Front abgesaugt. Entwicklung mit KEDDE-Reagens<sup>7</sup>) teilweise vorher auch mit *p*-Toluolsulfonsäure<sup>8</sup>) oder Vanillin-Perchlorsäure<sup>9</sup>).

*Identifizierung und Strukturabklärung der isolierten Stoffe.* Die wichtigsten Eigenschaften der 10 in Kristallen isolierten Stoffe sind in Tab. 3 zusammengestellt, die Farbreaktionen mit 84-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt Tab. 4. Von diesen Stoffen liessen sich H mit 3-*epi*-Digitoxigenin, J mit Sarmantogenin und K mit 3-*epi*-Sarmantogenin (Teilsynthese vgl. folgende Mitteilung) identifizieren. C, E, G, L, M und R sind neue Glykoside, deren Strukturabklärung in der folgenden Mitteilung beschrieben wird; ihr Bau ist in den Tab. 2 und 3 angedeutet. Die nicht isolierte Substanz N zeigt im Papierchromatogramm und auf der Dünnschichtplatte gleiche Laufstrecken wie Sarmantogenin-digitoxosid<sup>19</sup>). Substanz P wurde nur in Spuren erhalten, ihre Struktur konnte nicht abgeklärt werden, vermutlich handelt es sich um ein neues Genin. Das IR.-Absorptionsspektrum ist in Fig. 8 wiedergegeben. Danach und nach dem UV.-Spektrum (Tab. 3) liegt ein Cardenolid vor. Auch von allen andern Stoffen wurden IR.-Spektren aufgenommen, die soweit feststellbar mit den vorgeschlagenen Strukturen völlig in Einklang stehen.

<sup>12</sup>) A. GAMP, P. STUDER, H. LINDE & K. MEYER, *Experientia* 18, 292 (1962).

<sup>13</sup>) H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* 36, 357 (1953).

<sup>14</sup>) E. v. ARX & R. NEHER, *Helv.* 39, 1664 (1956).



Tabelle 3. *Eigenschaften der zehn in Kristallen isolierten Stoffe*

Bezeichnung	bekannt <sup>21)</sup>	Identifiziert mit bzw. erkannt als <sup>19)</sup> Abkürzungen vgl. Fussnote <sup>15)</sup>	Smp. in °C, darunter in Klammern [ $\alpha_D$ in Me	Xanthhydrol-Reaktion <sup>22)</sup>	Bewiesene oder vermutliche Bruttoformel	Maxima im UV. in Alk. in $m\mu$ <sup>23)</sup> (log $\epsilon$ )	Spaltticke nach milder saurer Hydrolyse <sup>24)</sup>
C	—	Smgen-Cym-Cym-Cym	179–181° [+29,7 ± 2]	+	C <sub>44</sub> H <sub>70</sub> O <sub>14</sub> + H <sub>2</sub> O	217 (4,16)	Sarmentogenin Cymarose
E	—	Smgen-Cym-Cym	236–238° [+21,9 ± 2]	+	C <sub>37</sub> H <sub>58</sub> O <sub>11</sub>	217 (4,19)	Sarmentogenin Cymarose
G	—	Smgen-Dgx-Cym-Cym	217–220° [+21,8 ± 2]	+	C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> O <sub>14</sub>	218 (4,21)	Sarmentogenin Cymarose, Digitoxose
H	+	3- <i>epi</i> -Digitoxigenin	286–290° [+23,8 ± 2]	—	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	—	—
J	+	Sarmentogenin	262–265° [+20,1 ± 2]	—	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> (nach Lit.) C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	218 (4,22)	—
K	—	3- <i>epi</i> -Sarmentogenin	276–284° [+29,9 ± 3]	—	—	218 (4,22)	—
L	—	Pplgen-Dgx-Cym	150–153° [+31,5 ± 3]	+	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> O <sub>11</sub> + 3 H <sub>2</sub> O	217 (4,21)	Periplogenin Cymarose, Digitoxose
M	—	Smgen-Dgx-Cym	245–247° [+16,6 ± 2]	+	C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> O <sub>11</sub>	218 (4,21)	Sarmentogenin Cymarose, Digitoxose
P	—	vermutlich unbekanntes Genin	298–302° [+27,2 ± 2]	—	C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> OH	217 (4,24)	—
R	—	Smgen-Dgx-Dgx-Ole	263–266° [–2,9 ± 2]	+	C <sub>43</sub> H <sub>68</sub> O <sub>14</sub> + 2H <sub>2</sub> O	218 (4,21)	Sarmentogenin Digitoxose, Oleandrose

<sup>21)</sup> + bekannte, – eine neue Substanz.

<sup>22)</sup> V. ARREGUINE & P. E. PASQUALIS, *Rev. Univ. Nac. Cordoba* **32**, 439 (1945); M. PESEZ, *Ann. pharm. franc.* **70**, 104 (1952) und weitere Literatur daseibst.

<sup>23)</sup> Aufgenommen von den Herren R. BÜHRER & K. LIEBL mit einem BECKMANN-DK-2-Spektrophotometer.

<sup>24)</sup> Nachweis der Geneine durch Papierchromatographie, Plattenchromatographie, bei M und L auch durch präparative Isolierung und Herstellung von Derivaten.



*Biologische Wirksamkeit.* Herr Dr. CHEN<sup>25)</sup> hatte die Freundlichkeit, die Substanzen E, G, K, L und M an der Katze zu prüfen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch die früher von ihm für Sarmentogenin (J), Periplogenin, Sarmentocymarin und Periplocymarin gefundenen Werte eingesetzt.

Tabelle 4. Farbreaktionen mit 84 proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>26)</sup>

Zeit	Substanz C	Substanz E	Substanz G	Substanz M	Substanz L
1"	braun	gelbbraun	braun	bräunlichgrün	braun
1'	"	"	"	"	"
2'	"	"	"	"	"
5'	"	"	"	"	"
10'	"	"	"	"	"
20'	"	braun mit grünem Rand	"	"	braun mit violetter Rand
30'	"	"	braun mit rosa Rand	purpurbraun	"
60'	"	bräunlichgrün	bräunlichrosa	purpur	bräunlichpurpur
120'	"	"	"	"	dunkelgrau
Zeit	Substanz R	Substanz H	Substanz T	Substanz K	Substanz P
1"	braun	farblos	gelb	gelbbraun	farblos
1'	"	blassgrün	gelbgrün	"	blassgelborange
2'	"	grünlichgelb	"	"	blassorange
5'	"	grünlichgelb mit braunem Rand	gelbgrün mit blauem Rand	"	blassorange mit farblosem Rand
10'	"	gelborange mit blauem Rand	"	gelbbraun mit grünem Rand	blassgrün
20'	"	tiefblau	blau	"	"
30'	purpurbraun	"	"	"	"
60'	"	grünblau	"	grünlichbraun	farblos
120'	dunkelgrau	"	hellgrün	hellgrün	"

*Diskussion der Resultate.* Die bisherige Untersuchung zeigt, dass *Gongronema gazense* reich an Cardenoliden ist. Ferner wurde auch ein krist. KEDDE-negatives Glykosid isoliert; ob daneben noch andere Glykoside dieser Art vorhanden sind, wurde nicht untersucht.

Die Cardenolide liegen teilweise als freies Genin vor, dabei überwiegen Sarmentogenin und 3-*epi*-Sarmentogenin; letzteres ist hier erstmals in einem Naturprodukt gefunden worden. Die sechs in Kristallen isolierten Glykoside enthalten alle ausschliesslich Desoxyzucker, und zwar jeweils zwei oder drei solche. Glykoside dieser Art wurden bisher nur in *Digitalis*-Arten gefunden, wobei meistens nur Digitoxose anwesend war, während hier methylierte Zucker überwiegen.

Der eine von uns (M. L. L.) dankt den NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH, Bethesda, Maryland USA, für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte. Für die Beschaffung des Pflanzenmaterials standen uns Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE

<sup>25)</sup> Wir danken Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, USA, auch hier bestens für die Überlassung seiner Resultate.

<sup>26)</sup> J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 37, 883 (1948).

Tabelle 5. *Ergebnisse der biologischen Prüfung*

Substanz <sup>15)</sup>	Zahl der verwendeten Tiere	Geometrische Mittel der letalen Dosis	
		in mg/kg Katze	
E = Smgen-Cym-Cym	10	0,3992 ± 0,0295	
G = Smgen-Dgx-Cym-Cym	10	0,3113 ± 0,0182	
K = 3- <i>epi</i> -Sarmentogenin	5	2,960 ± 0,214	
L = Pglgen-Dgx-Cym	10	0,3077 ± 0,0214	
M = Smgen-Dgx-Cym	10	0,1805 ± 0,0114	
Sarmentogenin	10	0,4581 ± 0,0323 <sup>27)</sup>	
Periplogenin	9 <sup>28)</sup>	0,7193 ± 0,0813 <sup>29)</sup>	
Sarmentocymarin = Smgen-Cym	12 <sup>30)</sup>	0,2020 ± 0,0113 <sup>29)</sup>	
Periplocymarin = Pglgen-Cym	10 <sup>31)</sup>	0,1539 ± 0,0055 <sup>29)</sup>	

UND ARBEIT in Bern) zur Verfügung. Einen Beitrag an die Kosten der Arbeit erhielten wir vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS. Wir möchten auch hier für diese Hilfe bestens danken. Ferner danken wir Herrn H. KAUFMANN für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts.

### Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt, sind aber unkorrigiert. Zur Drehung und für die Spektren wurden die Substanzen bis zur Gewichtskonstanz (ca. 48 Std) bei ca. 750 Torr und 20° über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Der bei der Analyse durch scharfe Trocknung über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 100° und 0,01 Torr hierauf bestimmte Gewichtsverlust wurde als Wasser gerechnet. Zur Adsorptionschromatographie verwendete man Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WOELM, neutral, und Kieselgel MERCK, Korngrösse 0,05–0,02 mm. Ausführung der Papierchromatographie nach früheren Angaben<sup>10)</sup>.

Es wurden folgende Abkürzungen benützt: AcOH = Eisessig (Ac<sub>2</sub>O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, An = Aceton, Alk = Äthanol, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, BuAc = Butylacetat, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, Pe = Petroläther, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser; ferner: Pchr = Papierchromatogramm, Papierchromatographie, Dchr = Dünnschichtchromatographie, ML = eingedampfte Mutterlange, Fr = Fraktion(en), Smp. = Schmelzpunkt.

*Säulenchromatographie.* – a) *Verteilungschromatographie.* Für die drei unten beschriebenen Verteilungschromatographien verwandte man dieselbe Kieselgur-(Celite-535)-Säule. 500 g Celite wurden mehrere Male mit Wasser gewaschen, um die feinsten Celite-Partikel zu entfernen, und dann bei 125° 48 Std. getrocknet. 400 g des so behandelten Celites wurden in ca. 2 l Be, das mit Fmd gesättigt war, suspendiert und 180 ml mit Benzol gesättigtes Fmd tropfenweise unter starkem Schütteln zugegeben. Es war nicht möglich eine gleichmässige Säule durch einfaches Einstampfen zu erzeugen. Bei der Kontrolle mit Indikatorfarbstoff zeigte es sich, dass die innere Zone viel rascher lief als die äussere. Eine gute Packung wurde wie folgt erhalten: Die erste Hälfte des Materials (200 g Celite) wurde portionenweise in die Säule (5,5 × 70 cm) gegeben. Nach je 2 cm Füllhöhe wurde zuerst mit einem 5,5 cm Stössel festgedrückt und dann der mittlere Teil nochmals mit einem perforierten Stössel («MARTINPACKER») von 4 cm Durchmesser fest nachgepresst. Bei der zweiten Portion Füllmaterial wurde die Mitte ausserdem noch mit einem Glasstab von 2 cm Durchmesser nachgepresst. Die Kontrolle mit Farbstoff ergab eine gleichmässige,

<sup>27)</sup> K. K. CHEN, F. G. HENDERSON & R. C. ANDERSON, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 103, 420 (1951).

<sup>28)</sup> K. K. CHEN, R. C. ELDERFIELD, F. C. UHLE & J. FRIED, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77, 401 (1943).

<sup>29)</sup> K. K. CHEN, Annu. Rev. Physiol. 7, 677 (1945). Die Werte sind von CHEN umgerechnet, um das geometrische Mittel zu erhalten.

<sup>30)</sup> K. K. CHEN, R. C. ANDERSON & E. B. ROBBINS, J. Amer. pharmac. Assoc. 26, 214 (1937).

<sup>31)</sup> K. K. CHEN, R. C. ANDERSON & E. B. ROBBINS, J. Amer. pharmac. Assoc. 27, 113 (1938).

gerade Front und der ganze Farbstoff liess sich mit 20% der in der Säule enthaltenen Flüssigkeit eluieren.

b) *Adsorptionschromatographie an Silicagel*. Diese wurde besonders zur Isolierung von Substanz L benutzt. Es wurde eine Säule nach DUNCAN<sup>32)</sup> verwendet, wobei Einfüllen ohne Stopfen ausreichte.

*Modifizierte KEDDE-Reaktion*. – *Lösung A*: 2 g 3,5-Dinitrobenzoesäure zu 100 ml Methanol. *Lösung B*: 5,7 g KOH zu 100 ml Methanol. Vor Gebrauch wurden gleiche Mengen der beiden Lösungen gemischt. Getrocknete Papiere wurden durchgezogen. Für Dünnschichtchromatographie wurde die getrocknete Platte zuerst leicht mit Lösung A, dann mit überschüssiger Lösung B gespritzt. Die KEDDE-Reaktion war sehr deutlich auch bei Platten, die vorher mit *p*-Toluolsulfonsäure gespritzt und zur unspezifischen Entwicklung auf 110° erhitzt worden waren. Die hier genannte Ausführungsform gibt grössere Empfindlichkeit, etwas länger beständige Flecke und positive Resultate auch bei Di-O-benzoyl-sarmentogenin und anderen Benzoylderivaten, die bei anderer Ausführung (mit wasserhaltigem Reagens, vermutlich wegen schlechter Löslichkeit) kaum reagieren<sup>33)</sup>.

*Dünnschichtchromatographie*. Es wurde meistens die Linienglas-Methode<sup>12)</sup> verwendet. Zur Trennung von langsam laufenden Stoffen mit teilweise ähnlicher Laufstrecke wurde eine vereinfachte «Überlauf»-Methode verwendet. Auf das obere Ende (ca. 5 cm) der Platte wurde ein flacher, mit Filterpapier bedeckter Wattebausch mit zwei Klammern aufgepresst (vgl. Fig. 7). Dieser genügte um mindestens 6 Stunden lang aufsteigend zu chromatographieren.

Tabelle 6. *Chromatographie von 15,3 g Chf-Extr. an 350 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel 750 ml pro Fr.	Eindampfrückstand					Weitere Verarbeitung
		roh		Kristalle			
		Menge in mg	KEDDE- Reaktion, resp. Flecke im Pchr <sup>34)</sup>	Menge in mg	Smp.	Flecke im Pchr	
1-3	Be-Chf-(4:1)	470	—	—	—	—	verworfen
4-5	„ „ -(2:1)	188	—	—	—	—	„
6-7	„ „ „	370	A, B, B', C, D, E, G, H, M	—	—	—	Verteilungs- chromatogr. 1
8-10	„ „ -(1:1)	2 534	wie 6-7	—	—	—	—
11	„ „ „	609	C, (G), M	239	ca. 240°	M	ML für
12	„ „ -(1:4)	1 128	M, (J)	572	„	M	Verteilung 2
13-15	„ „ „	1 636	L, M, J	340	ca. 200°	J	ML + Fr. 16-18
16-18	Chf	1 041	L, R, K	—	—	—	für Verteilung 3
19	Chf-Me-(99:1)	538	(L), (R), K	219	260-275°	K	Endprodukt
20	„ „ -(95:5)	1 583	(L), (P), K				
21	Me	620	P, N, (O)	—	—	—	Präp. Pchr
22	„	149	N, (O), P	—	—	—	nicht getrennt
23	„	162	N, P	—	—	—	—
24	„	39	—	—	—	—	verworfen
Total		11 074					

**Extraktion und Vortrennung der Extrakte**. – 1,2 kg Holz wurden mit der Schlagmühle fein gemahlen, mit 3 l W und 10 ml Tö vermisch und unter CO<sub>2</sub> 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde mit 1500 ml Alk versetzt und 30 Min. auf 65° erhitzt. Es wurde abgenutscht und der Rückstand noch 6mal mit je 2300 ml Alk-W-Gemischen (Alkoholgehalt von 50 auf 96% steigend) heiss extrahiert. Die Extrakte 1-6 wurden zusammen im Vakuum auf 1200 ml eingengt und die-

<sup>32)</sup> G. R. DUNCAN, J. Chromatography 8, 37 (1962).

<sup>33)</sup> O. RENKONEN, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 160 (1959).

<sup>34)</sup> Fleck O entspricht einer hoch polaren Substanz, die nur in Spuren vorhanden war.

ses Konzentrat mit den 2300 ml Extrakt 7 vermischt. Diese Lösung (ca. 70-proz. Alk) wurde zweimal mit je 350 ml Pe ausgeschüttelt. Die mit 20 ml 70-proz. Alk gewaschenen Auszüge gaben 12,4 g Pe-Extrakt. Die wässrige alkoholische Phase wurde mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (bereitet aus 300 g  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -trihydrat und in Alk aufgeschlümmt) versetzt und 10 Min. kräftig geschüttelt. Nach Filtration und Waschen mit Alk wurden die vereinigten klaren Filtrate bei pH 6,5–7,0 im Vakuum auf 500 ml eingengt. Diese braune wässrige Suspension wurde 7mal in je 300 ml Chf und dann 6mal mit je 250 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Es wurde im Gegenstrom mit 40 ml W, 30 ml 2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 2mal mit 40 ml W gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Die ausgeschüttelten wässrigen Phasen und die ersten Waschwasser wurden vereinigt, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  halb gesättigt und 6mal mit je 200 ml Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Es resultierten die in Tabelle 1 genannten Ausbeuten.

**Chromatographie des Chf-Extraktes an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** – 15,3 g Chf-Extrakt wurden in 100 ml Be-Chf-(4:1) auf eine Säule von 350 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (WOELM, neutral, Aktivität II) gebracht. Über das Resultat orientiert Tabelle 6.

Die Kristalle (aus An-Ae) der Fr. 11–12 gaben nach Umkristallisation aus An-Ae 653 mg reines M, Smp. 245–247°. Die Kristalle der Fr. 19–20 (aus An) gaben nach Umkristallisation aus Me-An 168 mg reines K, Smp. 276–284°; aus den ML liessen sich nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  nochmals 128 mg reines K isolieren. Die verbleibenden Anteile waren komplizierte Gemische, die nicht getrennt wurden.

*Erste Verteilungschromatographie.* Die Fr. 6–10 von Tabelle 6 (total 2,9 g) wurden an einer Säule aus 400 g gereinigtem Kieselgur (Celite 535), der mit Fmd beladen war, getrennt, vgl. Tabelle 7.

Tabelle 7. Erste Verteilungschromatographie (2,9 g Fr. 6–10 von Tabelle 6)

Frak- tions- Nr.	Lösungsmittel		Eindampfrückstand <sup>35)</sup>					Weitere Verarbeitung
	Zusammen setzung	Menge pro Fr. in ml	Kristalle					
			Menge in mg	Flecke im Pchr	Menge in mg	Smp.	Flecke im Pchr	
1–5	Be	50	324	A	—	—	—	verworfen
6–10	"	"	176	A	—	—	—	"
11–15	"	"	134	B	—	—	—	"
16	"	"	28	(B), B'	—	—	—	"
17–23	"	"	140	B'	—	—	—	"
24–30	"	"	100	B'	—	—	—	"
31–38	"	100	196	C	97	110–130°	C	Endprodukt
39–57	"	"	138	D	—	—	—	nicht getrennt
58–64	"	150	117	D, (E), H	—	—	—	" "
65–68	"	"	119	D, E, H	9	280–295°	H	Endprodukt
69–75	"	"	249	E, H	136	242–245°	E	"
76–80	"	"	56	E, G	—	—	—	nicht getrennt
81–93	"	"	458	G	247	214–216°	G	Endprodukt
94–95	"	225	6	(G), I	—	—	—	nicht getrennt
96–99	"	"	9	I	—	—	—	"
100–101	"	"	6	I	—	—	—	"
102–119	"	"	48	(I), M	222	245–247°	M	Endprodukt
120	Be-Chf-(2:1)	1200	13	M	—	—	—	"
121	" " -(3:2)	1000	119	M	—	—	—	"
122	" " -(1:1)	1400	218	M	—	—	—	"
123	" " "	1000	13	M + Spur höher	—	—	—	"
124	" " "	1000	9	polare	—	—	—	"

<sup>35)</sup> Nach Entfernung des Formamids durch Verteilung zwischen W und Chf. Die mit W gewaschene und getrocknete Chf-Lösung wurde im Vakuum eingedampft.

*Zweite Verteilungschromatographie.* Die ML von Fr. 11–12 (Tabelle 6) (zusammen 980 mg) wurden an derselben Kolonne verteilt (vgl. Tabelle 8). Laufgeschwindigkeit ca. 100 ml pro Std.

Tabelle 8. *Zweite Verteilungschromatographie* (0,98 g ML der Fr. 11–12 von Tabelle 6)

Frak- tions- Nr.	Lösungsmittel		Eindampfungsrückstand <sup>36)</sup>				Weitere Verarbeitung	
	Zusammen- setzung	Menge pro Fr. in ml	roh		Kristalle			
			Menge in mg	Flecke im Pchr	Menge in mg	Smp.		Flecke im Pchr
1	Be-Chf-(3:1)	500	147	C, D	—	—	—	nicht getrennt
2–3	„ „ „	200	71	D	—	—	—	„ „
4–5	„ „ „	250	103	G	37	200–205°	G	Endprodukt
6	„ „ „	270	15	G, (J)	—	—	—	nicht getrennt
7–10	„ „ „	250	76	J	—	—	—	„ „
11	„ „ „	295	7	(J), M	—	—	—	„ „
12–15	„ „ „	300	37	M	—	—	—	„ „
16–19	„ „ „	400	444	M	285	240–242°	M	Endprodukt
20	„ „ „	380	5	M	—	—	—	nicht getrennt
21–28	Chf	800	31	(M) + Spur höher polare	—	—	—	„ „

*Dritte Verteilungschromatographie.* Die amorphen Anteile der Fr. 13–18 von Tabelle 6 (total 2,275 g) wurden an derselben Kolonne verteilt. Laufgeschwindigkeit ca. 100 ml per Std, vgl. Tabelle 9.

Fr. 3–4 (810 mg) wurden an 300 g SiO<sub>2</sub> nach DUNCAN<sup>33)</sup> mit reinem Äthylacetat chromatographiert; Laufgeschwindigkeit 70–80 ml/Std. Die Fr. 1–10 gaben 258 mg KEDDE-negatives Material (nicht getrennt, vereint mit Fr. 2 von Tab. 9) Fr. 11 gab 44 mg Material das Spuren von

Tabelle 9. *Dritte Verteilungschromatographie* (2,275 g amorphe Anteile der Fr. 13–18 von Tab. 6)

Frak- tions- Nr.	Lösungsmittel		Eindampfungsrückstand <sup>36)</sup>				Weitere Verarbeitung	
	Zusammen- setzung	Menge pro Fr. in ml	roh		Kristalle			
			Menge in mg	Flecke im Pchr	Menge in mg	Smp.		Flecke im Pchr
1	Be-Chf-(3:1)	215	3	—	—	—	—	verworfen
2	„ „ „	175	352 <sup>36)</sup>	(L)	—	—	—	nicht getrennt
3–4	„ „ „	175	811	L und 3 weitere <sup>37)</sup>	—	—	—	Chromatogr. an SiO <sub>2</sub>
5–7	„ „ „	160	224	(L), (G)	—	—	—	nicht getrennt
8–9	„ „ „	260	177	—	—	—	—	„ „
10–12	„ „ „	185	81	(M)	—	—	—	„ „
13–14	„ „ „	220	165	M	64	235–240°	M	Endprodukt
15–16	„ „ „	185	84	M	—	—	—	nicht getrennt
17–19	„ „ „	280	107	(M)	51	252–255°	37 B	Endprodukt
20–23	„ „ „	250	92	R + Subst 37 B	—	—	—	nicht getrennt
24–25	„ „ „	530	35	R, (J)	—	—	—	„ „
26–31	Chf	650	90	R, (J)	—	—	—	Pröp. Pchr
32	„	940	2	—	—	—	—	„ „

<sup>36)</sup> Enthielt viel KEDDE-negatives Material.

<sup>37)</sup> Es handelt sich um drei KEDDE-negative Flecke.

L enthielt. Die Fr. 12–23 (371 mg) gaben aus Me-W 279 mg Substanz I., Smp. 149–152°, in Nadeln<sup>38)</sup>.

*Präparative Papierchromatographie von Fr. 24–31 von Tabelle 9.* Dieses Material (110 mg) wurde auf vier Papierblättern (WHATMAN Nr. 1, 21 × 40 cm, imprägniert mit einer Lösung von 45% Fmd in An) 20 Std. absteigend mit Be-Chf-(1:1) chromatographiert. Es wurden 4 Zonen erhalten, von denen Zone drei nicht einheitlich war und vermutlich aus 3 Stoffen bestand. – Zone 1 (langsamste) gab total nur 3 mg Material, nach Pchr. J (= Sarmentogenin). – Zone 2 gab 5,1 mg Material, aus Aceton Kristalle, nicht weiter untersucht. – Zone 3 gab 24 mg Material (Gemisch), nicht getrennt. – Zone 4 gab 35 mg Material, aus An-Ae 32 mg R vom Smp. 262–265°.

*Präparative Papierchromatographie von Fr. 21 von Tabelle 6.* Dieses Material (545 mg) wurde an 16 Papierblättern wie oben getrennt. Als Fließmittel diente Chf (mit Fmd gesättigt). Es wurden nur zwei starke Zonen (P und N) erhalten. Die langsamere wandernde Zone N (31 mg) erwies sich als kompliziertes Gemisch von mindestens 6 Stoffen von denen nur einer (N) KEDDE-positiv war, mit Laufstrecke wie Sarmentogenindigtoxosid. Dieses Material wurde nicht getrennt. Die Zone P (52 mg) gab aus An 23 mg Krist. P, Smp. 286–290°.

**Beschreibung der isolierten Stoffe.** – UV.-Spektrn vgl. Tabelle 3, Farbreaktionen, Tabelle 4.

*Glykosid C.* Der Stoff kristallisiert schwer. Aus An-W leicht gelbliche Plättchen, Smp. 179–181°,  $[\alpha]_D^{23} = +29,7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,8$  in Me). Trocknung zur Analyse (24 Std bei 100° und 0,01 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) gab 1,82% Gewichtsverlust. Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>70</sub>O<sub>14</sub> + H<sub>2</sub>O (841,0): H<sub>2</sub>O 2,14%.

C <sub>44</sub> H <sub>70</sub> O <sub>14</sub> (getrocknet)	Ber. C 64,21 H 8,57	drei OCH <sub>3</sub> 11,31%
(823,00)	Gef. „ 64,13 „ 8,83	„ 11,06%

*Glykosid E.* Aus An-Ae farblose Prismen, Smp. 236–238°,  $[\alpha]_D^{23} = +21,9^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,9$  in Me). Kein Gewichtsverlust bei Trocknung.

C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>11</sub> (678,83) Ber. C 65,46 H 8,61 zwei OCH<sub>3</sub> 9,14% Gef. C 65,30 H 8,87 OCH<sub>3</sub> 8,83%

*Glykosid G.* Aus An farblose Prismen, Smp. 217–220° (Zers., opak bei 180°),  $[\alpha]_D^{23} = +21,8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,86$  in Me).

C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>14</sub> (808,97) Ber. C 63,84 H 8,47 zwei OCH<sub>3</sub> 7,67% Gef. C 63,61 H 8,71 OCH<sub>3</sub> 7,47%

*Genin H (= 3-epi-Digitoxigenin).* Aus An farblose Prismen, Smp. 286–290°,  $[\alpha]_D^{25} = +23,8^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,56$  in Me). Nach Mischprobe, Papierchromatogramm (Be-Chf-(1:1)/Fmd, 9 Std.) Dünnschichtchromatographie und Farbreaktionen identisch mit 3-epi-Digitoxigenin<sup>16)</sup>.

*O-Acetyl-H.* 6 mg wurden wie üblich acetyliert. Aus An-Ae 5 mg farblose Nadeln, Smp. 209–214,5°.  $[\alpha]_D^{25} = +37,6^\circ \pm 5^\circ$ . Nach Mischprobe, Dünnschichtchromatogramm und Farbreaktion identisch mit authentischem Material.

*Genin J (= Sarmentogenin).* Aus Me farblose Prismen, Smp. 262–265°,  $[\alpha]_D^{24} = +20,1^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,8$  in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktionen, Papierchromatographie und Dünnschichtchromatographie identisch mit authentischem Material<sup>17)</sup>.

*Di-O-benzoyl-J.* 39 mg J wurden wie üblich in Py benzoiliert. Das mit Äther gewaschene Rohprodukt (58 mg, Smp. 270–280°) gab aus An 37 mg farblose Plättchen, Smp. 286–291°,  $[\alpha]_D^{24} = +13,2^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,93$  in An). Nach Mischprobe und Pchr identisch mit authentischem Di-O-benzoyl-sarmentogenin.

*Sarmentogenon aus J.* 19,5 mg Genin J wurden wie üblich mit CrO<sub>3</sub> oxydiert. Das neutrale Rohprodukt gab aus Me-Ae 12,3 mg farblose Nadeln, Smp. 230–234°. Umkristallisieren aus An erhöhte den Smp. auf 234–237°. Nach Mischprobe sowie IR.-Spektrum identisch mit authentischem Sarmentogenon.

*Genin K (= 3-epi-Sarmentogenin).* Aus Me-An farblose Prismen, Smp. 276–284°,  $[\alpha]_D^{24} = +29,9^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,88$  in Me). Nach Mischprobe, Papierchromatogramm, Dünnschichtchromatogramm und IR.-Spektrum identisch mit teilsynthetischem Material<sup>19)</sup>. Gewichtsverlust bei Trocknung 1,6%.

C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> (390,50)	Ber. C 70,74 H 8,78%	Gef. C 70,54 H 9,05%
---	----------------------	----------------------

*Di-O-acetyl-K.* 10 mg Genin K wurden wie üblich acetyliert. Aus An-Ae 8 mg farblose Nadeln in Rosetten, Smp. 223–228°,  $[\alpha]_D^{20} = +35,9^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,7$  in Me). Nach Mischprobe, Farbreaktionen und Dünnschichtchromatogramm identisch mit synthetischem Material<sup>18)</sup>.

<sup>38)</sup> Wir danken Herrn J. v. Euw für die Kristallisation dieses Materials.

*Sarmentogenon aus K.* 19,5 mg Genin K in 1,25 ml AcOH und 0,25 ml W wurden mit 0,5 ml 2-proz. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lösung versetzt und 20 Std bei 20° stehengelassen. Das erhaltene Neutralprodukt gab aus Me-Ae 12,1 mg farblose Nadeln, Smp. 234-237°. Nach Mischprobe und IR.-Spektrum identisch mit authentischem Material.

*Glykosid L.* Aus An-W farblose Plättchen, Smp. 150-153°,  $[\alpha]_D^{23} = +31,5^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,78$  in Me). Gewichtsverlust bei Trocknung 7,18%. Ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>11</sub> + 3H<sub>2</sub>O (718,86): H<sub>2</sub>O 7,52%.

C <sub>36</sub> H <sub>56</sub> O <sub>11</sub> (getrocknet)	Ber. C 65,03	H 8,49	OCH <sub>3</sub> 4,67%
(664,81)	Gef. „ 64,79	„ 8,67	.. 4,40%

*Glykosid M.* Aus An farblose Plättchen, Smp. 245-247°,  $[\alpha]_D^{24} = +16,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,75$  in Me). Kein Gewichtsverlust bei Trocknung.

C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>11</sub> (664,81) Ber. C 65,03 H 8,49 ein OCH<sub>3</sub> 4,67% Gef. C 64,75 H 8,48 OCH<sub>3</sub> 4,70%

*Genin P (vermutlich neues Genin).* Aus Me farblose Prismen, Smp. 298-300° (Zers.),  $[\alpha]_D^{23} = +27,2^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,632$  in Me). Gewichtsverlust bei Trocknung (24 Std bei 110° und 0,01 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 6,9%, bzw. (24 Std bei 120° und 0,01 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 8,10%. Ber. für C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O (426,53): H<sub>2</sub>O 8,44%.

C <sub>23</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub> (390,50)	Ber. C 70,74	H 8,78%
Nach Trocknung bei 110°	Gef. „ 69,75	„ 8,96%
Nach Trocknung bei 120°	„ „ 70,74	„ 8,82%

*Glykosid R.* Aus An-Ae farblose zu Rosetten vereinigte Plättchen, Smp. 263-266°,  $[\alpha]_D^{23} = -2,9^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,72$  in Me).

C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>O<sub>14</sub> (794,94) Ber. C 63,45 H 8,37 OCH<sub>3</sub> 3,90% Gef. C 63,25 H 8,37 OCH<sub>3</sub> 3,71%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor des Instituts ausgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das Holz von *Gongronema gazense* enthält reichlich Cardenolide. Bisher wurden nur die chloroformlöslichen Teile untersucht. Es liessen sich 10 krist. Cardenolide isolieren. Drei davon waren Genine, von denen H mit 3-*epi*-Digitoxigenin, J mit Sarmentogenin und K mit dem bisher unbekanntem 3-*epi*-Sarmentogenin identifiziert werden konnten. Die 6 übrigen Stoffe stellen neue Glykoside dar, über deren Bau in der nächsten Mitteilung berichtet wird. Das Holz von *Gongronema gazense* enthält daneben vermutlich noch andere, KEDDE-negative Glykoside, die keinen Butenolidring tragen und bisher nicht untersucht wurden.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

## 55. Die Cardenolide von *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK

Zweite Mitteilung<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 247. Mitteilung<sup>2)</sup>

von M. L. LEWBART, W. WEHRLI, H. KAUFMANN und T. REICHSTEIN

(17. I. 63)

In vorstehender Mitteilung wurde die Isolierung von 10 krist. Cardenoliden aus dem Holz von *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK (*Asclepiadaceae*) beschrieben. Von diesen konnten zwei Genine (H, J) mit bekannten Stoffen (3-*epi*-Digitoxigenin

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: M. L. LEWBART, W. WEHRLI & T. REICHSTEIN, *Helv.* 46, 505 (1963).

<sup>2)</sup> 246. Mitteilung vgl. <sup>1)</sup>.