

Fusarinsäure: analog der Dehydrofusarinsäure (VI) hergestellt. Aus 1,3 g (10 mMol) 5-Methyl-picolinsäure (V) und 1,6 g (20 mMol) Propylchlorid wurden 53 mg (3%) Fusarinsäure (I) vom Smp. 99–100° erhalten, Misch-Smp. mit authentischer Fusarinsäure ohne Depression.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese der natürlichen Dehydrofusarinsäure (VI) gelang in guter Ausbeute durch Alkylierung der leicht zugänglichen 5-Methyl-2-picolinsäure (V) mit Allylchlorid. Die unnatürliche $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dehydrofusarinsäure (III), sowie die Bis-dehydrofusarinsäure (VII) wurden nach Modell-Versuchen am 3-Butyl-pyridin (Ia) gemäss Formelschema aus Fusarinsäure (I) hergestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

76. Sarcostin, vermutliche Struktur. Vorläufige Mitteilung¹⁾

Glykoside und Aglykone, 248. Mitteilung²⁾

von K. A. Jaeggi, Ek. Weiss und T. Reichstein

(18. I. 63)

Aus *Sarcostemma australe* R. BR. (*Asclepiadaceae*) isolierten CORNFORTH & EARL³⁾ erstmals ein krist. Aglykon $C_{21}H_{34}O_6 + H_2O$, das sie Sarcostin nannten. Der Stoff ist in der Pflanze in Form von Esterglykosiden enthalten. Er wurde seither in ähnlicher Bindung auch in anderen *Asclepiadaceen*⁴⁾ aufgefunden. In dieser Pflanzenfamilie wurden auch weitere Esterglykoside mit anderen Geninen beobachtet, die chemisch mit Sarcostin wahrscheinlich oder sicher nahe verwandt sind. Dazu gehören die krist. Drevogenine⁵⁾ aus *Dregea volubilis*, das amorphe «Kondurangogenin» (ein Gemisch)⁶⁾ aus *Marsdenia condurango* REICHB., vielleicht das amorphe

¹⁾ Auszug aus Diss. K. A. JAEGLI, Basel 1963.

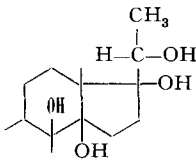
²⁾ 247. Mitt.: M. L. LEWBART *et al.*, Helv. 46, 517 (1963).

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

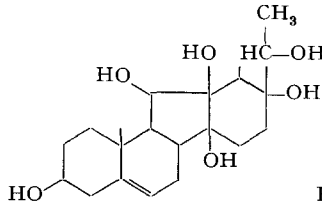
⁴⁾ a) *Asclepias glaucophylla* SCHLECHTER, Diss. J. M. NASCIMENTO, Basel 1959; J. M. NASCIMENTO, H. JÄGER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 661 (1959); b) *Pachycarpus lineolatus* (DECNE) BULLOCK, E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 1014 (1959); c) *Cynanchum caudatum* MAX., H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 8, 565 (1960); d) *ibidem*, *ibid.* 10, 725 (1962); e) H. MITSUHASHI, T. HIROSHIGE, I. TAKEMORI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA & E. YAMADA, *ibid.* 10, 818 (1962); f) *Marsdenia tomentosa* DECNE, H. MITSUHASHI, I. TAKEMORI, Y. SHIMIZU, T. NOMURA & E. YAMADA, *ibid.* 10, 804 (1962); g) *Metaplexis japonica* MAKINO, H. MITSUHASHI, T. NOMURA, Y. SHIMIZU, I. TAKEMORI & E. YAMADA, *ibid.* 10, 811 (1962).

⁵⁾ R. E. WINKLER & T. REICHSTEIN, Helv. 37, 721 (1954); zur Formulierung vgl. p. 1028–1029 bei E. ABISCH *et al.*^{4b)}.

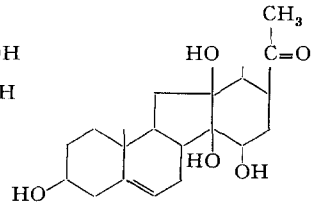
⁶⁾ a) F. KORTE, Chem. Ber. 88, 1527 (1955) und frühere Lit. daselbst; b) F. KORTE & I. KORTE, Z. Naturforsch. 10b, 223 (1955); c) F. KORTE & H. WEITKAMP, Chem. Ber. 89, 2669 (1956); d) F. KORTE & J. RIPPHAHN, Liebigs Ann. Chem. 627, 58 (1959); e) F. KORTE, H. BARKE-MEYER & I. KORTE, Neuere Ergebnisse der Chemie pflanzlicher Bitterstoffe, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 17, 124 (1959), bes. p. 135–137.



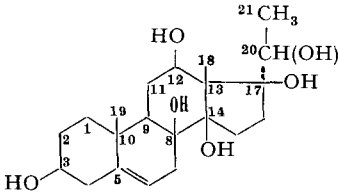
I Sarcostin
Partialformel nach
CORNFORTH & EARL 1940⁸⁾



II Sarcostin, Vorschlag von
CORNFORTH 1959¹¹⁾

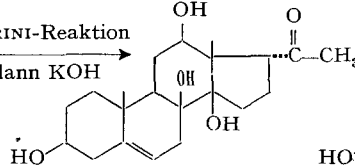


III Lineolon = Desacyl-
cynanchogenin,
Vorschlag von MITSUHASHI
& SHIMIZU 1959–1960⁷⁾

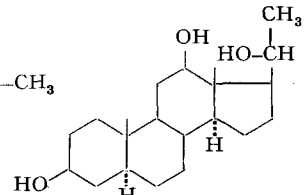


IV Smp. 150°/260° [+ 67 Me]
Sarcostin, unser vorläufiger
Vorschlag

SERINI-Reaktion
dann KOH

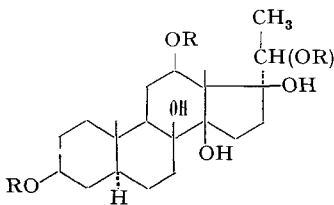


V Smp. 233° [+ 13,0 Me]
Lineolon = Desacyl-
cynanchogenin, unser
vorläufiger Vorschlag



VI 3β,12β,20β-Trihydroxy-5α-
pregnan

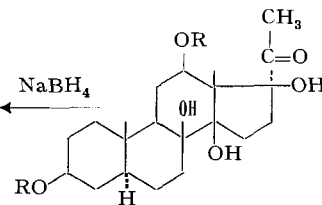
H₂ + Pt



VII (R = H) Smp. 270°
[+ 50,3 Me]^{4a)} 14)
Dihydrosarcostin, unser
vorläufiger Vorschlag

VIII (R = Ac) Smp. 240°
[+ 18,1 Me]^{4a)} 4b) 14)

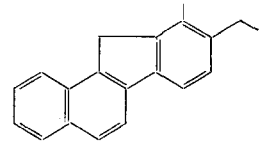
NaBH₄



IX (R = H) Smp. 195–200°
[+ 40,6 Me]¹⁴⁾
Tayloron, unser vorläufiger
Vorschlag

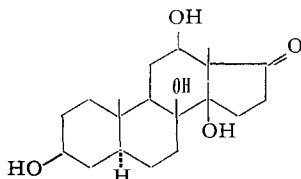
X (R = Ac) Smp. 162°
[+ 12,3 Me]¹⁴⁾

Se

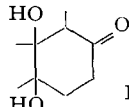


XI Smp. 154°
JACOBS'scher Kohlen-
wasserstoff⁹⁾

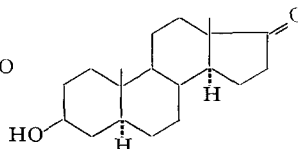
NaJO₄



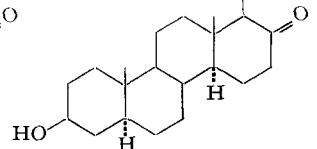
XII Smp. 236–238°
[+ 58,0 Me]¹⁴⁾



XIII



XIV Smp. 174°
[+ 87,5 Me]¹⁵⁾



XV Smp. 210°
[– 54 Chf]^{16b)}

Die Formeln IV, V, VII–X und XII sind nicht gesichert, sie stellen nur Vorschläge dar, die noch bewiesen werden müssen. Ac = CH₃–CO–. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln an: Chf = Chloroform, Me = Methanol.

«Vincetoxigenin» (ein Gemisch)^{6a) 6d) 6e)} aus *Cynanchum vincetoxicum* (L.) PERS. = *Vincetoxicum officinale* MÖNCH, das krist. Lineolon^{4b)} aus *Pachycarpus lineolatus*^{4b)} und das damit identische Desacyl-cynanchogenin aus *Cynanchum caudatum* MAX.⁷⁾, sowie das krist. Tomentogenin aus *Marsdenia tomentosa* DECNE^{4f)} und andere nicht benannte Kristallisate^{4e) 4g)}.

CORNFORTH & EARL⁸⁾ haben für Sarcostin zuerst die Partialformel I vorgeschlagen. Bei der Dehydrierung mit Selen liefert Sarcostin aber den JACOBS'schen Kohlenwasserstoff XI^{4a)}, dessen Konstitution bewiesen ist⁹⁾. Wir schlossen daraus^{4a) 4b)}, dass Sarcostin entweder das Pregnan- oder das C-Nor-D-homo-pregnan-Gerüst enthalten müsse. Ein Beweis für das letztere lag nicht vor, da 12 β -Hydroxysterioide nach WENDLER *et al.*¹⁰⁾ leicht in C-Nor-D-homo-sterioide übergehen. Das Dehydrierungsergebnis hat aber doch dazu beigetragen, dass CORNFORTH¹¹⁾ später für Sarcostin die Formel II in Vorschlag brachte. Die Abbauergebnisse liessen sich jedoch nur unter Annahme etwas ungewöhnlicher Reaktionen mit dieser Formel in Einklang bringen. Wenig später haben MITSUHASHI & SHIMIZU^{7a) 7e)} ihr Desacyl-cynanchogenin (identisch mit unserem Lineolon) ebenfalls zum JACOBS'schen Kohlenwasserstoff XI dehydriert und für das genannte Genin die Formel III vorgeschlagen. Ausser durch die Seitenkette unterscheidet sich III von II noch durch die Stellung einer sekundären HO-Gruppe. Vor kurzem gelang es denselben Autoren¹²⁾, Sarcostin mit Hilfe der SERINI-Reaktion¹³⁾ in Lineolon = Desacyl-cynanchogenin überzuführen. Eine der Formeln II oder III muss somit falsch sein. Sie zeigten ferner¹⁷⁾, dass 3 β , 12 β , 20 β -Trihydroxy-5 α -pregnan (VI) bei der Dehydrierung mit Se ebenfalls den JACOBS'schen Kohlenwasserstoff XI liefert. Das Dehydrierungsergebnis bei Sarcostin und bei Lineolon wäre somit durchaus mit einem normalen Pregnangerüst vereinbar, das erst bei der Dehydrierung in das C-Nor-D-homo-System übergeht.

Bei der Untersuchung von *Gongronema taylorii* (SCHLTR. *et* RENDLE) BULLOCK¹⁴⁾, einer afrikanischen Asclepiadacee, wurden reichliche Mengen von Esterglykosiden

7) a) H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 7, 749 (1959); b) 7, 949 (1959); c) 8, 313 (1960); d) 8, 318 (1960); e) 8, 738 (1960); f) 10, 719 (1962); g) H. MITSUHASHI, Y. SHIMIZU, E. YAMADA, I. TAKEMORI & T. NOMURA, *ibid.* 10, 808 (1962).

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

9) M. OSOWIECKI, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 47, 1606 (1958); L. KELLER, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. 47, 1633 (1958).

10) R. HIRSCHMANN, C. S. SNODDY JR., C. F. HISKEY & N. L. WENDLER, J. Amer. chem. Soc. 76, 4013 (1954); N. L. WENDLER, R. F. HIRSCHMANN, H. L. SLATES & R. W. WALKER, *ibid.* 77, 1632 (1955).

11) J. W. CORNFORTH, Chemistry & Ind. 1959, 602.

12) H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, Chem. pharmac. Bull. 10, 433 (1962).

13) A. SERINI, W. LOGEMANN & W. HILDEBRAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 391 (1939), vgl. C. W. SHOPPEE, Experientia 4, 418 (1948); L. F. FIESER & M. FIESER, Steroide, deutsche Ausgabe (Verlag Chemie 1961), S. 686-690.

14) K. A. JAEGLI, Diss. Basel 1963; K. A. JAEGLI, W. WEHRLI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, spätere Mitt.

15) L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG & H. BRÜNGGER, Helv. 17, 1389 (1934); L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG, J. MEYER, H. BRÜNGGER & E. EICHENBERGER, Helv. 17, 1395 (1934); V. WENNER & T. REICHSTEIN, Helv. 27, 24 (1944).

16) F. RAMIREZ & S. STAFIEJ, a) J. Amer. chem. Soc. 77, 134 (1955); b) *idem*, *ibid.* 78, 644 (1956); c) R. S. ROSENFELD, *ibid.* 79, 5540 (1957).

17) H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, Tetrahedron Letters Nr. 20, 909-912 (1962).

erhalten, aus denen sich nach Hydrolyse viel Dihydrosarcostin ($C_{21}H_{36}O_6$) und wenig eines Ketons $C_{21}H_{34}O_6$ isolieren liessen, das wir Tayloron nennen. Letzteres gab bei der Reduktion mit $NaBH_4$ ein Gemisch von zwei Stoffen, von denen das Hauptprodukt mit Dihydrosarcostin identisch war. Der letztere Stoff ist bereits von CORNFORTH & EARL⁸⁾ durch Hydrierung von Sarcostin gewonnen worden. In Fig. 1 und 2 sind die Protonen-Resonanzspektren von Tri-O-acetyl-dihydrosarcostin und Di-O-acetyl-tayloron wiedergegeben. In beiden Spektren sind die Signale von zwei tertiär gebundenen Methylgruppen als Singlets sichtbar. Die Formeln mit C-Nor-D-homo-steroid-Gerüst wie II und III werden damit ausgeschlossen. Wir glauben, dass Dihydrosarcostin Formel VII und Tayloron Formel IX besitzt. Dies entspricht also dem ersten Vorschlag von CORNFORTH & EARL⁸⁾. Aus dem Protonen-Resonanzspektrum (Fig. 2) von Di-O-acetyl-tayloron (X) folgt, dass die Ketogruppe in Form einer $-CO-CH_3$ -Gruppe vorliegt; auch sonst sind beide Spektren (Fig. 1 und Fig. 2) mit den Formeln VIII und X gut verträglich. Für Sarcostin ergibt sich daraus Formel IV und für Lineolon = Desacyl-cynanchogenin Formel V. Die meisten der von CORNFORTH¹¹⁾ mitgeteilten Abbauresultate lassen sich mit Formel IV viel einfacher erklären als mit Formel II. Unsicher bleibt die Struktur seines Neutralstoffs F ($C_{21}H_{32}O_5 + 2 H_2O$). Wichtig scheint uns jedoch noch eine Bemerkung über die mit $NaJO_4$ erhältlichen Abbauketone. Nach CORNFORTH¹¹⁾ verbraucht Sarcostin nur ein Mol $NaJO_4$, wobei unter Abspaltung von Acetaldehyd ein Keton $C_{19}H_{28}O_5 + H_2O$ (Smp. 223–224°) entsteht. Von $NaJO_4$ wird also nur die Glykolgruppierung in der Seitenkette angegriffen. Das erhaltene Keton zeigte im IR. (fest in KCl!) die CO-Bande bei 1710 cm^{-1} ($= 5,85\ \mu$!). CORNFORTH¹¹⁾ schloss daraus, anscheinend zu Recht, dass es sich um ein Sechsring-Keton (Formel XIII) handeln müsse, was wesentlich dazu beigetragen hat, dass er für Sarcostin Formel II vorschlug. Wir haben Dihydrosarcostin (VII) demselben Abbau unterzogen; das so erhaltene Keton XII zeigte in KBr die CO-Bande jedoch bei $5,775\ \mu$ und in CH_2Cl_2 bei $5,79\ \mu$. Für die Modellsubstanzen XIV und XV liegen die CO-Banden in CH_2Cl_2 nach eigener Messung bei $5,77\ \mu$ ¹⁸⁾ bzw. bei $5,87\ \mu$ ¹⁹⁾. Wir vermuten, dass der eigenartige Befund von CORNFORTH beim Abbauprodukt aus Sarcostin auf einem Messfehler beruhen könnte, und dies soll bei nächster Möglichkeit kontrolliert werden. Falls der Wert von CORNFORTH zu Recht besteht, müsste die auffallende bathochrome Verschiebung von einer starken H-Brücke herrühren, die in XII nicht zum Ausdruck kommt^{18a)}. Das aus Dihydrosarcostin erhaltene Keton ist auf jeden Fall ein Fünfring²⁰⁾.

Nicht eindeutig begründet ist die Stereochemie. Die 12β -ständige HO-Gruppe im Sarcostin haben wir postuliert, um die Umlagerung ins C-Nor-D-homo-Gerüst¹⁰⁾

¹⁸⁾ Für XIV fanden K. DOBRINER, E. R. KATZENELLENBOGEN & R. N. JONES, Infrared absorption spectra of steroids, an Atlas, Nr. 137 (Interscience Publ. Inc., New York 1953) in CS_2 das Maximum bei $5,74\ \mu$.

¹⁹⁾ Für XV fanden RAMIREZ & STAFIEZ in CS_2 ^{16b)} die CO-Bande bei $5,835\ \mu$, und in $CHCl_3$ bei $5,88\ \mu$ ^{16a)}.

^{18a)} Inzwischen wurde das Keton aus Sarcostin mit $NaJO_4$ bereitet. Es zeigte in KBr gepresst die CO-Bande bei $5,79\ \mu$. In CH_2Cl_2 ist es schwer löslich; die gesättigte Lösung zeigte die Bande ziemlich breit zwischen $5,78$ und $5,81\ \mu$. Das Keton dürfte eine Formel entsprechend XII, aber mit Doppelbindung an C-5 besitzen.

²⁰⁾ Die IR.-Spektren von XII, XIV und XV wurden auch in Äthanol (mit Saphirzelle) aufgenommen, um möglichst vollständige intermolekulare H-Bindung zu gewährleisten. Die CO-Banden lagen für XII bei $5,78\ \mu$, für XIV bei $5,78\ \mu$ und für XV bei $5,87$ – $5,88\ \mu$ (breitere Bande).

zu erklären. Die Konfiguration an C-20 möchten wir vorläufig offen lassen. Für 17 β -Hydroxy-Konfiguration spricht die Rotationsdispersion²¹⁾ des Taylorons IX, sie zeigt in Methanol einen negativen COTTON-Effekt, $a = -61$, Extrema bei -1410° (320 m μ) und $+4650^\circ$ (280 m μ)²²⁾ 22a). Die cis-ständige Glykolgruppierung an C-8 β und C-14 β wurde aus Analogiegründen bevorzugt. Damit in Einklang steht die Rotationsdispersion des Ketons XII. Es zeigte einen positiven COTTON-Effekt, die Amplitude ($a \geq +46!$) war aber ca. 4 mal kleiner als bei 17-Keto-14 α -steroiden. Gefunden $+2510^\circ$ (Gipfel bei 310 m μ) und -2150° (bei 270 m μ , aber Tal daselbst noch nicht ganz erreicht)²²⁾. Eine ähnliche Amplitude zeigen 17-Keto-14 β -sterioide²³⁾. Die 8 β , 14 β -Glykolgruppierung kommt in Scillirosidin²⁴⁾ vor und dort wurde gefunden²⁴⁾, dass sie gegen NaJO₄ stabil ist, von Pb(OAc)₄ und CrO₃ aber leicht gespalten wird²⁵⁾. Genau so verhält sich diese Gruppe im Sarcostin (IV) und Dihydrosarcostin (VII) sowie ihren Tri-O-acetylderivaten¹⁴⁾. Für Lineolon kommt 17 α -Konfiguration (Formel V) bevorzugt in Frage, vorausgesetzt, dass die 14 β -Konfiguration richtig ist^{25a)}. Dieser Stoff wurde nach Alkalibehandlung isoliert, und es ist bekannt, dass bei 14 β -Steroiden die 17 α -Konfiguration für 20-Ketone thermodynamisch stabiler ist. Auch die relativ tiefe Drehung spricht dafür.

*Interpretation der Protonen-Resonanzspektren*²⁶⁾. Es ergibt sich die folgende versuchsweise Zuordnung:

Fig. 1 (entspr. Formel VIII). Bei 0,987 und 1,40 ppm die Singlets der zwei tertiär gebundenen Methylgruppen (18- und 19-), bei 1,163 und 1,27 das Dublett der 21-Methylgruppe (Kopplungskonstante 6,4 Hz). Bei 1,97, 2,01 und 2,07 drei Singlets der Acetoxygruppen. Ungeklärt ist das starke Signal bei 1,89 ppm, das durch Zugabe von Trifluoressigsäure nicht verschwindet. Die zwei Signale bei 2,48 und

21) C. DJERASSI. Optical Rotatory Dispersion, Application to Organic Chemistry (McGraw-Hill Book Co., New York 1960); Tetrahedron 13, 13 (1961); W. KLYNE, Tetrahedron 13, 29 (1961); Advances in Organ. Chemistry 1, 239 (1960); W. MOFFIT, R. B. WOODWARD, A. MOSCOWITZ, W. KLYNE & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 83, 4013 (1961); A. MOSCOWITZ, K. MISLOW, M. A. W. GLASS & C. DJERASSI, J. Amer. chem. Soc. 84, 1945 (1962); C. DJERASSI & W. KLYNE, J. chem. Soc. 1962, 4929.

22) Wir danken Herrn Prof. W. KLYNE, Chem. Dep. Westfield College, Hampstead, London NW3 auch hier bestens für die Ausführung und Interpretation dieser Messung.

22a) $a = 0,01 \cdot$ Amplitude, ! bedeutet, dass das kurzweilige Extremum nicht ganz erfasst ist, der absolute Wert von a also etwas grösser ist. 3 β -Acetoxy-5 β ,14 β -dihydroxy-20-oxopregnan (AL 174) als Modell zeigte $a = +25!$ und die entsprechende 17 α -Verbindung (AL 638) $a = -86!$ Unbekannt ist der Einfluss der 12-ständigen HO-Gruppe.

23) C. DJERASSI, R. RINIKER & B. RINIKER, J. Amer. chem. Soc. 78, 6362 (1956) unter compound XVI. Unsicher ist bei XII der Einfluss der HO-Gruppen an C-12 und C-14.

24) A. V. WARTBUG & J. RENZ, Helv. 42, 1620, 1643 (1959).

25) Abhängigkeit der Glykospaltung mit NaJO₄ und Pb(OAc)₄ etc. vom räumlichen Bau vgl. besonders S. J. ANGYAL & R. J. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 81, 5251, 5467 (1959) und frühere Lit. daselbst.

25a) In Übereinstimmung damit, zeigte Di-O-acetyl-lineolon einen stark negativen COTTON-Effekt ($a = -112!$)²²⁾. Unbekannt ist besonders der Einfluss der 12-ständigen AcO-Gruppe.

26) Wir danken Herrn Dr. R. ZÜRCHER im Physikalabor der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT auch hier bestens für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren. Dazu diente ein modifizierter VARIAN-Spektrograph, Modell V-4302 bei 60 Megahertz und 21°. Die Frequenzen wurden nach der Seitenband-Methode gemessen und durch lineare Interpolation bestimmt. Sie sind auf 0,01 ppm genau. Als interne Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan, das zugleich Nullpunkt der ppm-Skala ist. Signale bei kleinerer Feldstärke werden positiv gezählt.

3,05 ppm verschwinden dagegen bei dieser Behandlung, entsprechen demnach zwei tertiären HO-Gruppen. Das Multiplett zwischen 4,44 und 4,70 ppm (entspr. total 3,6 Protonen) sollte die Signale der drei Protonen 3α , 12α und 20ζ sowie vielleicht noch eines der dritten tertiären HO-Gruppe enthalten. Das Gebiet zwischen 5,10 und 5,25 ppm ist dagegen leer. Vorausgesetzt, dass Tri-O-acetyl-dihydrosarcostin, wie angenommen, tatsächlich eine 3β -ständige AcO-Gruppe trägt, folgt daraus, dass es 5α -Konfiguration besitzen muss. Das Signal (Multiplett) des 3α -H liegt bei 5α -Steroiden im 4,70 ppm Gebiet und bei 5β -Steroiden bei ca. 5,10–5,25 ppm.

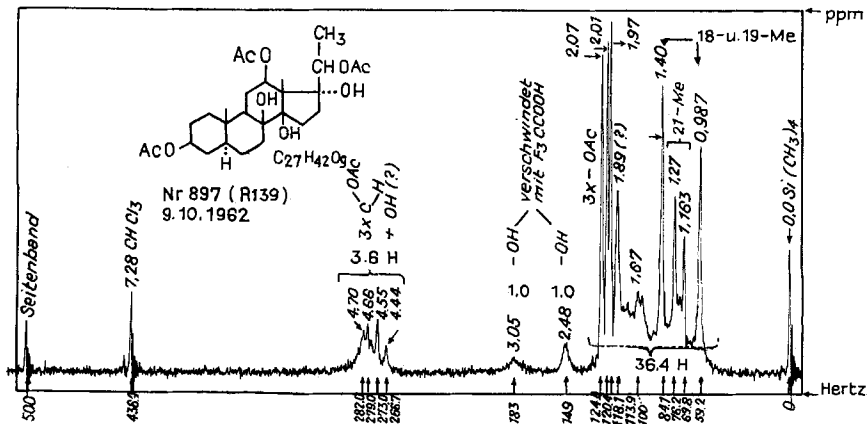


Fig. 1. Protonen-Resonanzspektrum von Tri-O-acetyl-dihydrosarcostin (VIII)²⁶. 0,1 m in 0,4 ml CDCl₃. (In der Formel ist die Konfiguration an C-17 umzukehren.)

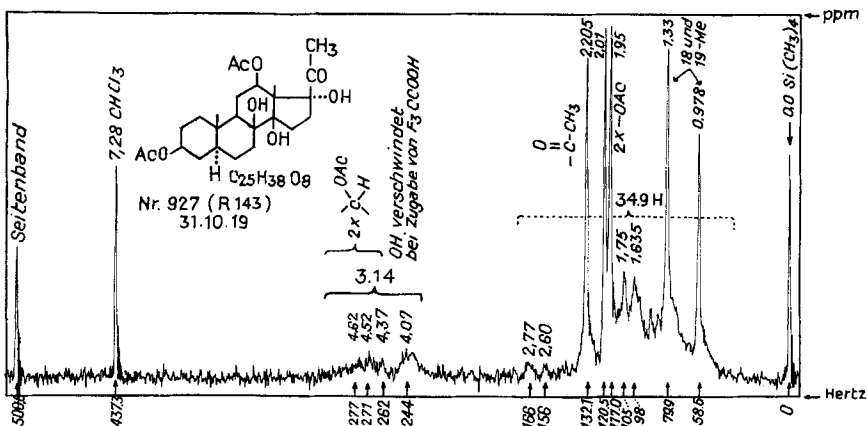


Fig. 2. Protonen-Resonanzspektrum von Di-O-acetyl-tayloron (X)²⁶. Ca. 0,06 m in 0,5 ml CDCl₃. (In der Formel ist die Konfiguration an C-17 umzukehren.)

Fig. 2 (entspr. Formel X). Das Spektrum musste wegen schlechter Löslichkeit in ca. 0,06 m Lösung aufgenommen werden. Die Singlets der zwei tertiär gebundenen Methylgruppen liegen bei 0,978 und bei 1,33 ppm, die zwei Singlets bei 1,95 und 2,01 ppm werden den zwei Acetoxygruppen zugeordnet und das Singlet bei 2,205

der 21-Methylgruppe. Von dem breiten Multiplett (total 3,1 Protonen) bei ca. 4,07–4,62 ppm verschwindet das 4,07-Signal bei Zugabe von Trifluoressigsäure, entspricht also einer tertiären HO-Gruppe. Die verbleibenden Signale zwischen 4,37 und 4,62 ppm entsprechen den 3α -H und den 12α -H. Auch hier ist bei 3β -Acetoxy-Konfiguration die Lage dieser Signale nur mit einer 5α -Konfiguration vereinbar.

Ergänzung bei der Korrektur: Die 5α -Konfiguration im Dihydrosarcostin (VII) wird durch folgenden Versuch gesichert. Der Stoff wurde mit Pt + O₂ partiell dehydriert. Das erhaltene 3-Oxo-Derivat zeigte bei der Rotationsdispersion einen positiven COTTON-Effekt²²) mit $a = +45,5^\circ$ (Extrema bei $307\text{ m}\mu$ $[\Phi] = +2950^\circ$ und bei $264\text{ m}\mu$ $[\Phi] = -1600^\circ$ in Methanol).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN ausgeführt. Die IR.-Spektren wurden von den Herren W. SCHWAB und CH. SENN auf einem PERKIN-ELMER Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125, aufgenommen.

Der Eine von uns (K. J.) dankt dem FONDS FÜR WISSENSCHAFTLICHE AUSBILDUNG (J. R. GEIGY A.G.) für ein Stipendium, das ihm die Ausführung seiner Dissertation gestattete. Wir danken dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit, sowie Herrn H. KAUFMANN für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts.

ZUSAMMENFASSUNG

Dihydrosarcostin besitzt vermutlich die Struktur eines 3β , 8β , 12β , 14β , 17β , 20ξ -Hexahydroxy- 5α -pregnans, die aber noch bewiesen werden muss. Tayloron ist ein neues, aus einer Asclepiadacee isoliertes Keton, das sich strukturell von Dihydrosarcostin nur dadurch unterscheidet, dass es an C-20 eine Ketogruppe trägt.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel
