89. Die Pregnanglykoside der oberirdischen Teile von *Sarcostemma viminale* (L.) R. Br.[1])

Glykoside und Aglykone 307. Mitteilung[2])

von F. Schaub, H. Kaufmann, W. Stöcklin und T. Reichstein
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(27. III. 68)

Summary. The dried twigs and stems of *Sarcostemma viminale* (the climbing shrub form from South Rhodesia) contain about 1% phenolic and a similar amount of glycosidic compounds derived from 2-deoxysugars; only traces of cardenolides are present. After mild acidic hydrolysis 5 sugars could be detected and subsequently isolated in pure form. Three of them (D-cymarose, D-digitoxose and lilacinobiose) were obtained crystalline, the two others (D-oleandrose and viminose) in amorphous form. Viminose is a new sugar, a disaccharide which contains D-thevetose, and D-Digitoxose at the reducing end [30b].

The mixture of aglycones, obtained after mild acidic hydrolysis, contained mainly five components (F, G, H, J and K), all of which could be isolated in pure form. F, G and J were crystalline. F was identified as metaplexigenin (**1**), J as mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (**5**) and K as 12,20-di-O-benzoyl-sarcostin (**6**). G and H are new compounds whose structures (G = 12-O-benzoyl-deacetyl-metaplexigenin (**2**), H = di-O-benzoyl-viminolone (**3**)) are deduced in the following paper. After alkaline hydrolysis of the aglycone mixture, sarcostin, deacetylmetaplexigenin and small amounts of lineolon could be dedected by paper- and thinlayerchromatography.

The two pregnane derivatives EA-42 and EA-43 described by ABISCH *et al.* [21] could be identified with 3,20-di-O-benzoyl-utendin and 3,20-di-O-benzoyl-sarcostin, respectively.

In the NMR.-spectra of sarcostin and of many (not all) of its derivatives a strong signal (mostly a singlet corresponding to ca. 3 protons at ca. $\delta = 2$ ppm) is present, which cannot be explained with the suggested structures. The cause of this extra signal could not be elucidated.

1. Einleitung. – *Sarcostemma viminale* (L.) R. BR. ist eine in Afrika weit verbreitete Asclepiadacee. Es handelt sich um eine blattlose Pflanze[3]), deren grüne Stengel die Assimilation tätigen. In einigen Gegenden wird sie in der Volksmedizin verwendet [2] [3]. Über die Giftigkeit finden sich verschiedene Angaben [2] [3], doch scheint sie nicht sehr ausgeprägt zu sein, denn die Pflanze wird verschiedentlich auch als Nahrungsmittel verwendet [3]. Es ist jedoch zu beachten, dass unter dem Namen *S. viminale* verschiedene Formen zusammengefasst werden, deren systematische Revision noch aussteht [4]. Es ist durchaus möglich, dass die Sammelart nach genauer Untersuchung in mehrere Unterarten oder selbständige Arten aufgetrennt werden muss.

Nach Privatmitteilung von Herrn Dr. I. B. POLE EVANS wachsen allein in Südrhodesien drei sehr deutlich verschiedene Sippen, die seiner Ansicht nach den Rang von 3 selbständigen Arten verdienen und die er kurz wie folgt charakterisiert (Brief vom 7. Jan. 1964):

---

[1]) Auszug aus Diss. F. SCHAUB, Basel 1967.

[2]) 306. Mitt.: BHATNAGAR *et al.* [1].

[3]) Nach POLE-EVANS können gelegentlich winzige ovale rudimentäre Blätter gefunden werden.

'The three forms of *Sarcostemma* which I can clearly recognise are:

A. The tree form which has a distinct stem which supports itself and is able to give the necessary support to the main branches which it bears. This has a well-developed root system (Herbarmuster 6375, vermutlich identisch mit 6636).

B. The shrub form which seeks support at once from the surrounding trees and bush by climbing and twining into them. This normally forms a main stem some 2–3 inches in diameter which may branch profusely some 6 to 7 feet up and then form a dense canopy in the tree or bush in which it is growing. This type has a well-developed root system (Herbarmuster 6422).

C. The prostrate form is only seen trailing over large unbroken rock outcrops. It makes no attempt to twine or climb in adjoining bush. I have seen two types of this prostrate form, one (Nr. 6430) with thin and much-branched stems, the other (Nr. 6687) with thick stems up to $^1/_2$ inch in diameter. Both of these types develop patches of small roots from the trailing nodes wherever they come in contact with cracks in the rock surface.'

Über eine orientierende chemische Untersuchung von *Sarcostemma viminale* aus Nigeria (Probe e, siehe unten) wurde früher berichtet [5]. Danach enthielten die Stengel keine Alkaloide und keine Cardenolide, wohl aber reichlich Glykoside von Desoxyzuckern. Nach Privatmitteilung von Herrn Prof. O. JEGER (vgl. Fussnote 103 in [5]) waren darin Derivate des Sarcostins enthalten. Über weitere chemische Untersuchungen ist uns nichts bekannt. – Aus *S. australe* R. BR. haben CORNFORTH & EARL [6] erstmals krist. Sarcostin isoliert.

Hier beschreiben wir eine Analyse der Stengel von *S. viminale* aus Südrhodesien (Probe a, siehe unten).

2. Beschaffung des Ausgangmaterials. – Es standen die sechs folgenden Proben zur Verfügung:

a) 15 kg getrocknete Zweige der schlingenden Form (entspricht Herbarmuster POLE-EVANS 6422, Brief 20. Jan. 1963). Gesammelt von Herrn Dr. I. B. POLE-EVANS bei der Bazely Bridge, Odzi River Valley, Umtali-Distr., Südrhodesien, im Mai 1963. In Basel erhalten am 11. 7. 1963.

b) 2,6 kg getrocknete holzige Stengel und 800 g getrocknete, ursprünglich saftige Zweige sowie 28,3 g reife Samen einer Baumform (entspr. Herbarmuster POLE-EVANS 6636) vom Sabi River Valley (Briefe vom 30. Nov. 1963 und 7. Jan. 1964).

c) 4,2 g getrocknete Zweige der kriechenden Form (entspr. Herbarmuster POLE-EVANS 6430), Hondi River Valley, nahe der Grenze zu Portugiesisch-Ostafrika (20. Jan. 1963).

d) 1,4 g getrocknete Zweige der Baumform (entspr. Herbarmuster POLE-EVANS 6375) vom Lundi River Valley (18. Juli 1962). Dieselbe Baumform fand POLE-EVANS noch an folgenden Stellen: Im Sabi River Valley in voller Blüte Anfang Febr. 1957 (Herbarmuster 5082), im Odzi River Valley (an gleicher Stelle wie Nr. 6422 von Probe a), der Baum war im Frühjahr 1963 leider von einem Eingeborenen gefällt worden) und im trockenen Busch ca. 35 km östlich Fort Victorias. An jeder Stelle wurde jeweils nur ein Exemplar festgestellt (Brief vom 7. Jan. 1964).

Ausserdem standen uns noch zwei weitere Proben zur Verfügung:

e) 1,7 kg getrocknete Zweige gesammelt von Dr. A. KATZ & Dr. J. SCHMUTZ bei Isbadan Nigeria 1947 [5].

f) 3,4 kg getrocknetes Stammholz gesammelt im Garten von Herrn G. A. CLASSEN in Langata, 10 Meilen westl. Nairobis (Brief 24. 6. 1964).

Die Proben a), c), d) und e) wurden orientierend geprüft[4]). Dabei gab c) gleiche Resultate wie e) [5], während in a) und d) die KEDDE-Reaktion [8] schwach positiv war. Für die folgende präparative Untersuchung wurde nur Probe a) verwendet.

3. Extraktion und Vortrennung der Extrakte. – 3 kg getrocknete Zweige (1–1,5 cm dick) der Probe a) wurden fein gemahlen, in Wasser geweicht und nach früheren Angaben [7] mit wässerigem Alkohol von steigendem Alkoholgehalt erschöpfend extrahiert. Die Vortrennung in 5 Extrakte stark verschiedener Polarität geschah (ohne Reinigung mit $Pb(OH)_2$) durch fraktioniertes Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln. Über die erhaltenen Ausbeuten orientiert Tab. 1, linke Hälfte. Alle Rohextrakte (ausser dem Pe-Extr.) enthielten reichliche Mengen phenolischer Stoffe, die durch wiederholtes Ausschütteln mit wässeriger Sodalösung und verd. NaOH bei 0° entfernt wurden. Die so gewonnenen neutralen, sauren und phenolischen Anteile sind in der rechten Hälfte von Tab. 1 angegeben. Im folgenden wird zunächst die weitere Untersuchung des neutralen Äther-Extrakts beschrieben, der die Hauptmenge der Glykoside enthielt. Die weiteren Extrakte wurden nur orientierend geprüft (siehe unten).

4. Untersuchung des Ätherextrakts. – Dieses Material stellte ein kompliziertes Stoffgemisch dar. In Papierchromatogrammen (PC) sowie in Dünnschichtchromatogrammen (DC) liessen sich keine Systeme finden, bei denen die Auftrennung in diskrete Flecke gelang. Auf Versuche zur präparativen Trennung dieses Gemisches wurde

Tabelle 1. *Ausbeuten an Rohextrakten aus 3 kg getrockneten Stengeln*

Art des Extraktes[5])	Gewonnenes Material vor Abtrennung der phenolischen Stoffe							Gewonnenes Material nach Abtrennung der phenolischen Stoffe[6])					
								Neutralteile					
	Ausbeute in g	in %[7])	KEDDE-Reaktion [8][8])	Xanthydrol-Reaktion [9][9])	FEIGL-Probe auf Zucker [10][10])	$K_3Fe(CN)_6$-$FeCl_3$ [11][11])	Ausbeute in g	in %[7])	Xanthydrol-Reaktion [9][9])	$K_3Fe(CN)_6$-$FeCl_3$ [11][11])	Soda-lösl. Anteile in g	Na-OH-lösl. Anteile in g
Pe	19,1	0,64	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ae	35,5	1,18	–	+++	(+)	+++	18,5	0,62	+++	–	4,25	10,8
Chf	28,6	0,95	–	+++	+	+++	10,6	0,35	+++	+	1,33	9,8
Chf-Alk-(2:1)	27,1	0,90	–	+++	+++	+++	2,25	0,075	[12])	+	13,1	5,25
Chf-Alk-(3:2)	4,4	0,14	–	+	+++	+++	0,10	0,0033	[12])	+	1,77	0,11

[4]) Wir danken Herrn Dr. J.v.EUW für die Prüfung der Proben a), c) und d).

[5]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum experimentellen Teil.

[6]) Für Ae- und Chf-Extrakt werden berechnete Mengen angegeben, da jeweils nur ein Teil dieser Extrakte von phenolischen Stoffen befreit wurde.

[7]) Bezogen auf das Trockengewicht der Stengel.

[8]) Dieses Reagens gibt mit allen Butenoliden eine violette Färbung.

[9]) Dieses Reagens gibt mit allen 2-Desoxyzuckern und ihren Glykosiden eine rote Färbung. Empfindlichkeit bei Ausführung in kleinem Reagenzglas oder Glühröhrchen ca. 0,002 mg.

[10]) Die FEIGL-Probe dient dem Nachweis von normalen Zuckern und gibt mit diesen eine rote Färbung.

[11]) Dieses Reagens gibt mit den meisten Phenolen intensiv blaue Flecke. Empfindlichkeit ca. 0,001 mg.

[12]) Reaktion unsicher, da Lösung sehr stark gefärbt.

verzichtet und ein Teil des Materials[13]) in zwei Portionen einer milden sauren Hydrolyse [12][14]) unterworfen. Das dabei erhaltene Gemisch der Spaltprodukte wurde durch fraktioniertes Ausschütteln grob in 4 Fraktionen stark verschiedener Polarität

Tabelle 2. *Saure Hydrolyse des Ae-Extraktes*[15])

Eingesetzte Menge von rohem Ae-Extrakt	Ansatz 1 2 g		Ansatz 2 15 g		Xanthydrol-Reaktion [9]	$K_3Fe(CN)_6$-$FeCl_3$ [11]
Reaktionsprodukte	Ausbeute		Ausbeute			
	in g	in %	in g	in %		
Ae-SH-Extr.	1,286	64,4	8,95	59,6	+	+++
Chf-SH-Extr.	0,125	6,2	nicht bereitet		+++	+++
Chf-Alk-(2:1)-SH-Extr.	0,101	5,0	1,89	12,6	+++	+++
Rohe Genine total[16])	1,512	75,6	10,84	72,2		
Roher Zuckersirup	0,172	8,6	1,30	8,7	+++	–
Spaltstücke total[17])	1,684	84,2	12,14	80,9		

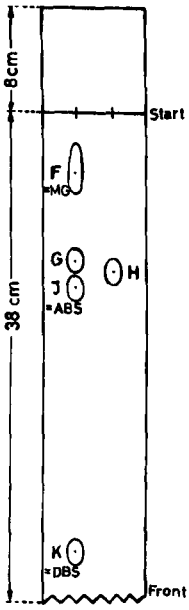


Fig. 1
Acylgenine
Thf-Be-Cy-
(1:2:7)/Pgl
(40%)[5])
26 Std.

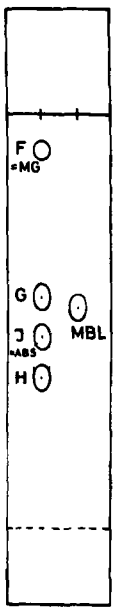


Fig. 2
Acylgenine
Be/Fmd
(35%)
$2^1/_4$ Std.

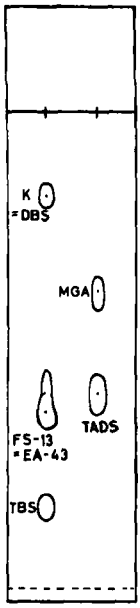


Fig. 3
Genin-Derivate
Thf-Be-Cy-
(1:2:7)/Pgl
(40%)
3 Std.

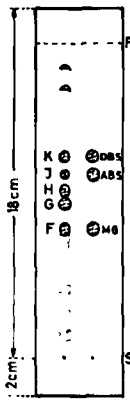


Fig. 4
Acylgenine
Chf-iPr-(95:5)
4mal Front =
4mal 40 Min.

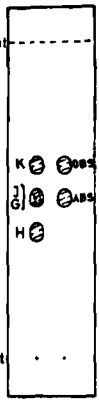


Fig. 5
Acylgenine
Pn-An-(2:1)
3mal Front =
3mal 30 Min.

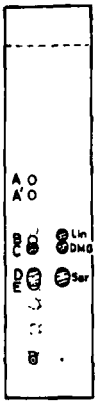


Fig. 6
Desacylgenine
Chf-Me-(9:1)
45 Min.

[13]) Aus äusseren Gründen wurde hierfür noch das phenolhaltige Rohprodukt verwendet und die phenolischen Anteile erst bei der Trennung der Genine entfernt.

[14]) Unter den verwendeten Bedingungen [12] werden praktisch nur die Glykoside von 2-Desoxyzuckern gespalten.

[15]) Als SH-Extrakte werden die nach saurer Hydrolyse erhaltenen Anteile bezeichnet.

[16]) Diese Anteile, besonders die Chf-Alk-(2:1)-SH-Extr., enthielten noch merkliche Mengen von Zucker, teilweise in freier Form.

[17]) Bei den nicht aufgeklärten Verlusten dürfte es sich teilweise um stark wasserlösliche Säuren und Phenole gehandelt haben.

getrennt. Über die erhaltenen Ausbeuten orientiert Tab. 2. Die so erhaltenen rohen Genine, besonders die stärker polaren Anteile (Chf-Alk-SH-Extrakte) enthielten nicht nur erhebliche Mengen von phenolischen Stoffen[18]), sondern auch einen Teil der Zucker. Die Trennung war hier trotzdem stark erleichtert. Präparativ wurde nun der Ae-SH-Extrakt getrennt, der weitaus die Hauptmenge der Genine enthielt.

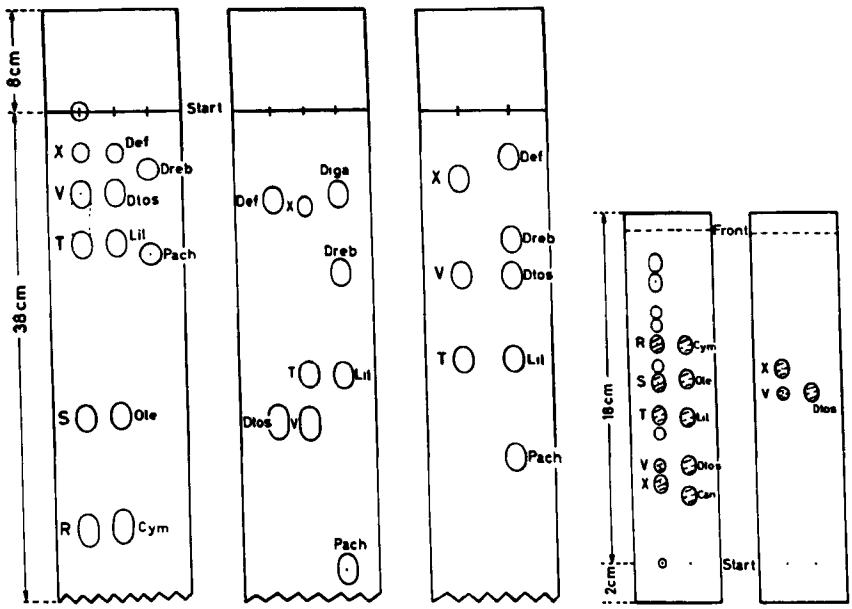


Fig. 7
2-Desoxyzucker
To-Bu-(4:1)/W
(35%)
16 Std.

Fig. 8
2-Desoxyzucker
To-Mek-(1:1)/W
(35%)
96 Std.

Fig. 9
2-Desoxyzucker
Chf-Mek-(3:2)/W
(35%)
30 Std.

Fig. 10
2-Desoxyzucker
Chf-Me-(9:1)
2mal Front =
2mal 50 Min.

Fig. 11
2-Desoxyzucker
An
50 Min.

Fig. 1–11 zeigen den *Nachweis der Genine und Zucker. Alle Figuren sind schematisiert, aber massgetreu.* Ausführung der PC (Fig. 1–3 und 7–9) absteigend nach früheren Angaben [13], für 2-Desoxyzucker bes. [14]. Entwicklung der Genine (Fig. 1–3) mit $SbCl_3$ [15], der Zucker (Fig. 7–9) mit Vanillin-$HClO_4$ [16]. Ausführung der DC (Fig. 4–6, 10 und 11) auf ebenen Glasplatten an Kieselgel G MERCK nach früheren Angaben [17] und Sichtbarmachung der Flecke durch Sprühen mit wässeriger H_2SO_4 (50 Vol.-%) [18] und anschliessendes Erhitzen auf ca. 120° (Färbung siehe Tab. 3).

Vergleichsstoffe. – 1. *Genine* (in Klammern Färbung mit $SbCl_3$) · ABS = Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (**5**) = Genin C aus *Asclepias lilacina* [19] (graublau), DBS = 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (**6**) = Genin B aus *Asclepias lilacina* [19] (blau), DMG = Desacetyl-metaplexigenin (**1** mit R = H) [20] (grünl. gelb, gelbe Fluoreszenz), Lin = Lineolon (**8**) [21] (blau → rosa), MBL = 12-O-Benzoyl-lineolon [21] [22] (violettblau), MGA = 3-O-Acetyl-metaplexigenin [20] (blaugrau), MG = Metaplexigenin (**1**) [20] (graublau), Sar = Sarcostin (**4**) [6] [22] (graublau), TADS = Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin (**10**) [6] [22] (hellblau), TBS = Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**) [19b] (blau).

2. *Zucker:* Cym = D-Cymarose [23], Ole = D-Oleandrose [24], Boi = D-Boivinose = 2,6-Didesoxy-D-xylohexose [25] [26], Can = D-Canarose = 2,6-Didesoxy-D-arabinohexose [27], Def = 2,6-Didesoxy-L-lyxohexose = 2-Desoxy-L-fucose [28], Dtos = D-Digitoxose = 2,6-Didesoxy-D-

[18]) Zur Hydrolyse wurde hier, wie erwähnt, der stark phenolhaltige Ae-Extr. verwendet.

ribohexose [29], Diga = Digalilobiose [19], Lil = Lilacinobiose [19] [30b], Pach = Pachybiose [30a], Dreb = Drebyssobiose [31] [30b], X = Viminose (neuer Zucker) [30b] Laufstrecke von D-Boivinose und D-Cymarose in den Systemen von Fig. 7–9 vgl. SAWLEWICZ *et al.* [19a].

Tabelle 3. *Färbungen der Genine aus* Sarcostemma viminale mit wässeriger H_2SO_4 (50 Vol.-%) auf SiO_2 [18]

Bezeichnung	Identifizierung	Farbe
A	?	blau
A'	?	grünblau
B	Lineolon [21] [22]	braunrot
C	Desacetylmetaplexigenin [20]	oliv
D	Sarcostin [6] [22]	graublau
E	?	blau
F	Metaplexigenin [20]	blau
G	12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin [32]	oliv
H	Di-O-benzoyl-viminolon [32]	blau
J	Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin [19]	blau
K	12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin [19]	blau

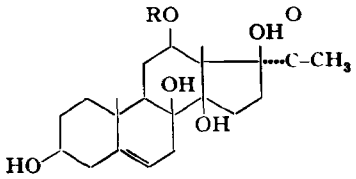
4.1. Trennung der rohen Genine des Ae-SH-Extraktes. Dieses Material wurde in 2 Portionen grob an SiO_2 chromatographiert, wobei sich zwei Hauptfraktionen abtrennen liessen. Die erste Hauptfraktion (weniger polar) enthielt vorwiegend (ca. 80%) phenolisches Material; es konnten keine einheitlichen Genine daraus gewonnen werden. Die zweite Hauptfraktion (stärker polar) wurde von phenolischen Stoffen befreit und die verbliebenen Neutralteile (ca. 70%) durch Chromatographie an viel feinem SiO_2 nach DUNCAN [33] getrennt. Dies musste teilweise wiederholt werden, wor-

Tabelle 4. *Eigenschaften und Ausbeuten der aus den Stengeln von* Sarcostemma viminale *nach milder, saurer Hydrolyse isolierten Genine*

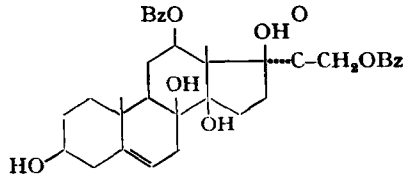
Substanz und vermutliche Struktur (bekannt oder neu)	Smp. $[\alpha]_D$ in Methanol (unsere Werte)	Bewiesene (od. vermutliche) Bruttoformel	λ_{max}^{Alk} in nm (log ε, ber. auf angegebene Formel) (unsere Werte)	Aus 15 g Ae-Extr. isolierte Menge (roh) rein in mg
F = Metaplexigenin (1), bekannt [20]	268–275° [– 22,5]	$C_{23}H_{34}O_7$ 422,50	282 (1,74)	(60) 49 krist.
G = Mono-O-benzoyl-desacetylmetaplexigenin (2), neu	268–275° [– 39,5]	$C_{28}H_{36}O_7$ 484,57	230,5; 273,5; 280,5 (4,14) (2,98) (2,89) [19]	(208) 178 krist.
H = Di-O-benzoyl-viminolon (3), neu	amorph [– 53,0]	($C_{35}H_{40}O_9$) (604,67)	229; 274; 281 (4,37) (3,24) (3,16)	(114) amorph
J = Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (5), bekannt [19]	146–152° [+ 27,6]	($C_{30}H_{40}O_8$) (528,62)	231; 274; 282 (4,11) (3,01) (2,92)	(32) 7,5 krist.
K = Di-O-benzoyl-sarcostin (6), bekannt [19]	amorph [+ 84,6]	$C_{35}H_{42}O_8$ 590,69	231; 273; 282 (4,34) (3,27) (3,19)	(104) amorph

[19]) Das UV.-Spektrum dieses Präparates (FS-2) ist in Fig. 17 bei [19a] bereits publiziert.

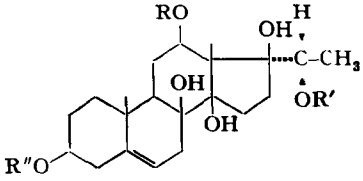
auf sich 4 reine (F, G, H, J) und ein nahezu reines Genin (K) isolieren liessen; von diesen wurden drei (F, G und J) in Kristallen, die zwei weiteren (H und K) nur in amorpher Form erhalten. Über die Eigenschaften und Ausbeuten orientiert Tab. 4. Von den genannten Geninen konnten drei (F, J und K) mit bekannten Stoffen (vgl. Tab. 4) identifiziert werden. Die zwei weiteren (G und H) stellen neue Stoffe dar, deren



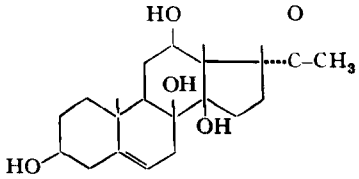
1 (R=Ac) Metaplexigenin (= Genin F) F. 264° [34][20]) [20] [–22,5 Me][21])
2 (R=Bz) 12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin (Genin G) [32] F. 268–275° [–39,5 Me][21])



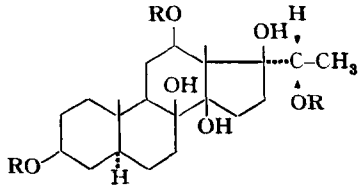
3 Di-O-benzoylviminolon (= Genin H) amorph [–53,0 Me][21]) [32]



4 (R=R'=R"=H) Sarcostin F. 170/266–267° [6] [–67,0 Me] [21] [22]
5 (R=Ac, R'=Bz oder umgekehrt, R" = H) Genin C aus *Asclepias lilacina* F. 158–160° [+9,0 Chf] [19] = Genin *J* aus *Sarcostemma viminale* F. 146–152° [+27,6 Me][21])
6 (R=R'=Bz, R"=H) Genin B aus *Asclepias lilacina* amorph [+88,6 Chf] [19] = Genin K aus *Sarcostemma viminale* amorph [+84,6 Me][21])
7 (R=R'=R"=Bz) Tri-O-benzoylsarcostin F. 225–226° [+81,7 Chf] [19]



8 Lineolon F. 233–239° [+13,0 Me] [21] [22]



9 (R=H) 5α-Dihydrosarcostin F. 245–246° [6] [+51,7 Me] [35] [22]
10 (R=Ac) Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin F. 246–247° [6] [+19,3 Me] [21] [22]

Ac = CH_3CO–, Bz = C_6H_5CO–. Die Zahlen in langen, eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht in den vermerkten Lösungsmitteln[5]) an. Alle diese Formeln sind nicht streng bewiesen, sondern nur sehr wahrscheinlich. Bei den Formeln des Sarcostins (**4**) und seiner Derivate **5**, **6**, **7**, **9** und **10** ist die Konfiguration an C-20 entsprechend HOREAU *et al.* [36] formuliert.

vermutliche Struktur weitgehend abgeklärt ist (vgl. folgende Mitteilung [32]). Von diesen verdient H besonderes Interesse, es besitzt vermutlich die Formel **3** und leitet

[20]) Hier wurde Metaplexigenin noch als «Crystals Nr. 5» bezeichnet.
[21]) Exper. Teil dieser Arbeit.

sich danach von einem neuen Genin ab, das in freier Form noch unbekannt ist und das wir Viminolon nennen.

4.2. *Trennung der rohen Zucker aus dem Ae-Extrakt.* Dieses Material enthielt nach PC und DC fünf Hauptprodukte, sowie kleinere Mengen weiterer Stoffe. Durch Chromatographie an SiO_2 liessen sich die 5 Hauptbestandteile in reiner Form isolieren. Erhalten wurden D-Cymarose (R), D-Oleandrose (S), D-Digitoxose (V), Lilacinobiose (T) [19] sowie ein weiterer neuer Zucker, der bisher nicht kristallisierte und den wir als Viminose (X) bezeichnen. Es handelt sich um ein Disaccharid, das von Pachybiose [30a], Lilacinobiose [19] [30b], Asclepobiose [19] [30a], Digalilobiose [19] und Drebyssobiose [31] [30b] verschieden ist und nach energischer saurer Hydrolyse Thevetose liefert. Strukturabklärung vgl. ALLGEIER [30b].

4.3. Weitere Kontrolle über die Zusammensetzung des rohen Äther-Extraktes. Da die grosse Menge phenolischer Stoffe die Trennung stark erschwert hatte, wurde der Rest des rohen Ae-Extraktes (17 g) zunächst von Phenolen befreit. Von dem erhaltenen neutralen Material (8,86 g) wurde 1 g einer neuen, milden sauren Hydrolyse unterworfen. Hier wurde die Trennung der Genine und Zucker nur mit Chf-Ae-(1:3) durchgeführt. Erhalten wurden 0,529 g rohe Genine und 0,276 g rohe Zucker. – Die Zusammensetzung dieser Genine liess sich am besten durch DC im System Chloroform-Isopropanol-(95:5) an SiO_2[22]) ermitteln. Dabei liess sich feststellen, dass die 5 isolierten Genine (F, G, H, J und K) auch hier tatsächlich die Hauptmenge des Materials darstellten. Von diesem Geningemisch wurde eine grössere Probe (400 mg) auch noch alkalisch verseift. Hierauf wurden erhalten:

88 mg	unpolares Neutralprodukt (lösl. in Pe-Ae-(2:1)), nicht weiter untersucht
140 mg	rohe Desacylgenine (lösl. in Chf und Chf-Alk-(2:1)).
40 mg	krist. Säuren, hauptsächlich Benzoesäure
46 mg	rohe Lactone (amorph) nicht untersucht.
314 mg	Totale Menge an Spaltstücken (= 79%).

Die rohen Desacylgenine enthielten nach DC (vgl. Fig. 6) wie erwartet hauptsächlich Sarcostin (D) und Desacetylmetaplexigenin (C). Daneben konnte eindeutig etwas Lineolon (B) nachgewiesen werden. Ausserdem wurden noch drei schwache, nicht identifizierte Flecke (A, A' und E) erhalten. Die den Flecken A und A' entsprechenden Stoffe entstehen auch als Spaltprodukte bei der alkalischen Hydrolyse von reinem 12-Mono-O-benzoyl-desacetylmetaplexigenin (G) [32], sie stellen somit Zersetzungsprodukte dar, während der Fleck E vermutlich von einem Spaltprodukt von Di-O-benzoylviminolon (H) stammt.

5. Kontrolle der stärker polaren Anteile (Chf- und Chf-Alk Extrakte). – Der rohe Chf-Extrakt gab im DC ein weitgehend gleiches Bild wie der Ae-Extrakt. Es waren Banden mit deutlichen Schwerpunkten feststellbar, die an gleichen Orten lagen, daneben waren kleinere Mengen von stärker polarem Material anwesend. Bei den Chf-Alk-Extrakten war fast nur solches stärker polares Material sichtbar, eine

[22]) In diesem System liessen sich die 5 isolierten Genine (F, G, H, J, K) gerade ausreichend voneinander trennen, wenn die Entwicklung 4mal hintereinander durchgeführt wurde, wobei die Platten nach jedem Lauf zuerst getrocknet wurden (vgl. Fig. 4).

Auflösung in deutliche Flecke trat nicht ein. Nach Behandlung mit Cellulase[23]) war keine merkbare Änderung feststellbar.

6. Vermutliche Struktur von Genin J = Mono-O-benzoyl-mono-O-acetyl-sarcostin (5). – Dieses Genin war nach Smp., Misch-Smp., Farbreaktionen und Laufstrecken im PC und DC sowie nach IR.-Spektrum und NMR.-Spektrum identisch mit Genin C aus *Asclepias lilacina* [19]. Die Ursache der beachtlichen Unterschiede in der spez. Drehung liess sich nicht sicher feststellen[24]). Wie früher gezeigt wurde, handelt es sich um ein Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin. Es wurde damals vermutet, dass die Benzoylgruppe an C-12 und die Acetalgruppe an C-20 haftet, weil im Massenspektrum (Fig. 1 bei [19b]) bei 441 (= M-87) sowie bei 423 (= M-87-18) zwei deutliche Spitzen sichtbar waren, die als Abspaltung der Seitenkette –CHOAc-CH_3 (= 87) gedeutet wurden. Das zur Aufnahme des Spektrums benützte alte Präparat hatte als Verunreinigung aber noch ca. 10% 12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin (**2**) (unser Genin G) enthalten (vgl. Fussnote 34 bei [19b]), dessen Massenspektrum (siehe folgende Mitteilung [32]) die genannten zwei Spitzen bei 441 und 423 ebenfalls deutlich zeigte. Unser neues Präparat von Genin J (**5**) war frei von **2** und in seinem Massenspektrum waren bei 441 und 423 keine Spitzen sichtbar, im übrigen zeigte es genau dieselben Spitzen wie das alte Präparat[25]); wir glauben daher, dass die zwei genannten Spitzen bei 441 und 423 nur von der Verunreinigung **2** gestammt hatten. Die relative Lage der Benzoyl- und Acetyl-Gruppen ist aus dem Massenspektrum daher nicht abzulesen[26]). Die relativ leichte Verseifbarkeit von Genin J (**5**) (im Vergleich zum 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (**6**) (Genin K)) spricht dafür, dass Genin J die Acetylgruppe an C-12 und die Benzoylgruppe an C-20 trägt. Das NMR.-Spektrum (vgl. Tab. 5 und Fig. 2 bei [19b]) spricht aber für die von SAWLEWICZ *et al.* [19b] vorgeschlagene Struktur mit einer 12-ständigen Benzoyl- und einer 20-ständigen Acetyl-Gruppe[27]). Ein Stoff, der möglicherweise ein 5α-Dihydroderivat von Genin J darstellt, ist das Ester-Aglykon VII aus *Caralluma dalzielii* [38], bei dem die Verteilung der Estergruppen aber ebenfalls unsicher ist. Hingegen konnten TSCHESCHE & MARWEDE [38] bei dem aus der gleichen Pflanze isolierten Ester-Aglykon I die Struktur als 12-O-Acetyl-20-O-benzoyl-5α-dihydro-utendin beweisen.

[23]) Präparat aus *Aspergillus spec.*, bezogen von der SCHWEIZ. FERMENT AG., Basel, das hoch aktive β-Glucosidasen enthält.

[24]) Der Unterschied der verwendeten Lösungsmittel allein kann kaum der Grund für diese grosse Abweichung sein. Hingegen enthielt Genin C aus *Asclepias lilacina*, wie früher erwähnt (vgl. Fussnote 34 bei [19b]), noch merkliche Mengen des linksdrehenden 12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenins. Eine unterschiedliche Anordnung der Benzoyl- und Acetyl-Gruppen in Genin C aus *Asclepias lilacina* und Genin J aus *Sarcostemma viminale* ist daher nicht vollkommen auszuschliessen, da die Mischprobe hier nicht immer zuverlässige Resultate liefert. Nach ABISCH *et al.* [21] zeigt z. B. der Misch-Smp. von Präp. EA-43 (= 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin, Identifizierung siehe unten) mit Präp. EA-42 (= 3,20-Di-O-benzoyl-utendin, Strukturbestimmung siehe unten) keine Depression.

[25]) Zusätzlich waren bei m/e = 503, 429 und 355 noch schwache, aber deutliche Spitzen sichtbar, die nach BIEMANN [37] von Siliconfett stammen dürften.

[26]) Bei einem 12-O-Acetyl-20-O-benzoyl-sarcostin wären bei Abspaltung der Seitenketten (–$CHOCOC_6H_5$–CH_3 = 149) Spitzen bei 379 (= M – 149) und 361 (= M – 149 – 18) zu erwarten gewesen; auch diese waren nicht feststellbar.

[27]) Das Signal der C-18 Methylgruppe liegt bei Genin J fast gleich wie bei 12,20-Di- und bei Tri-O-benzoyl-sarcostin. Es ist bekannt, dass die Benzoylierung einer 12β-ständigen HO-Gruppe dieses Signal relativ stark (ca. +0,27 ppm nach tieferem Feld) verschiebt (vgl. Tab. 6).

7. Lage der Methylsignale sowie eines nicht zugeordneten auffallenden Signals in den NMR.-Spektren von Sarcostinderivaten. – Für Sarcostin wurde Formel **4** vorgeschlagen [22], die zwar noch hypothetisch aber gut begründet ist. Die NMR.-Spektren des Stoffes und seiner Derivate (vgl. Tab. 7) lassen sich allerdings nur teilweise mit dieser Formel erklären. Die Signale der 18-, 19- und 20-ständigen Methylgruppen sowie die Signale der 3α-, 12α- und 6-ständigen Protonen passen gut auf die erwartete Lage [39] [40] (vgl. versuchsweise Zuordnung in Tab. 7). Hingegen zeigen Sarcostin (**4**), 5α-Dihydrosarcostin (**9**), Tri-O-benzyol-sarcostin (**7**) und 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (**6**) jeweils ein überzähliges Signal (*s* bei ca. 2,00–2,02 ppm entspr. ca. 3 H), das wir nicht deuten können. Das Signal würde in seiner Lage und Intensität den 3 Protonen einer CH_3–CO-Gruppe entsprechen. Nach dem IR.-Spektrum enthalten Sarcostin und Dihydrosarcostin aber keine Carbonylgruppen. Das Tri-O-benzoyl-Derivat **7** ist aus **4** bereitet worden und kann ebenfalls keine CH_3–CO-Gruppe enthalten. 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin enthält ein anderes überzähliges Signal bei 1,93 ppm, das Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (**5**) ein solches bei 1,58 ppm, während 3,20-Di-O-benzoyl-utendin [21] zwei überzählige Signale bei 1,57 und 1,93 (entspr. je ca. 3 H) zeigt. Bei Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin (**10**) wurde früher [22a] ebenfalls ein überzähliges Signal bei 1,89 ppm beobachtet, das im neuen Präparat (FS-16, umkristallisiert aus Äther-Pentan und bei 100 MHz aufgenommen) *nicht* mehr auftrat. Auch Metaplexigenin (**1**) (das bei Reduktion mit $NaBH_4$ Sarcostin liefert [20a]) sowie 12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin (**2**) geben keine solchen überzähligen Signale.

Tabelle 5. *Einfluss der 12β-Benzoyloxygruppe auf die chemische Verschiebung der Methylsignale bei Sarcostinderivaten*

	19-Me	18-Me
Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**)	1,17 ppm	1,68 ppm
3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin	1,20 ppm	1,41 ppm
Differenz (Benzoylierungsbeitrag an C-12)	– 0,03 ppm	+ 0,27 ppm
12β-OH (Beitrag nach ZÜRCHER [39] [a])	+ 0,008 ppm	+ 0,067 ppm
12β-Benzoyloxygruppe	– 0,022 ppm	+ 0,337 ppm
12β-Acetoxygruppe (zum Vergleich) [39] [40]	0,000 ppm	0,000 ppm

Tabelle 6. *Einfluss der 3β-Benzoyloxygruppe auf die chemische Verschiebung der Methylsignale bei Sarcostinderivaten*

	19-Me	18-Me
Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**)	1,17 ppm	1,68 ppm
12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (**6**)	1,14 ppm	1,71 ppm
Differenz (Benzoylierungsbeitrag an C-3)	+ 0,03 ppm	– 0,03 ppm
3β-OH neben Δ^5 (Beitrag nach ZÜRCHER [39] [a])	+ 0,008 ppm	0,00 ppm
3β-Benzoyloxy- neben Δ^5	+ 0,038 ppm	– 0,03 ppm
3β-Acetoxy- neben Δ^5 (zum Vergleich) [39] [40]	+ 0,017 ppm	0,000 ppm

[a]) Vgl. auch p. 19–24 bei [40].

Tabelle 7. *NMR.-Signale einiger Sarcostinderivate (versuchsweise Zuordnung, basiert auf Formel* **4** *usw., vgl. Formelseite)* in δ-Werten für Tetramethylsilan = 0, *d* = Dublett, *m* = Multiplett, *q* = Quartett, *s* = Singulett

Substanz (Präp.-Nr.) Fig.	Spektrum-Nr. Lösungsmittel	3α-H (1 H)	12α-H (1 H)	20-H (1 H)	6-H (1 H)	19-CH_3 (3 H)	18-CH_3 (3 H)	21-CH_3 (3 H)	Acetylgruppen (je 3 H)	zusätzl. Signale
Metaplexigenin (**1**)	21 267[28])	ca. 3,8	4,92	–	5,33	1,38	1,90	2,44	2,04	–
(FS-1) Fig. 20	Py-d_5	*m*	*q*		*m*	*s*	*s*	*s*	*s*	
Sarcostin (**4**)	974[30])	ca. 3,9[31])	3,98[31])	4,44	5,47	1,47	1,94	1,52	–	2,02
(FS-14)[29])	Py			*q*	*m*	*s*	*s*	*s*		(3–4 H)
5α-Dihydrosarcostin (**9**)	21 218[28])	ca. 3,8[31])	3,88	4,40	–	1,26	1,90	1,47	–	2,02
(FS-17) Fig. 21	Py-d_5		*q*	*q*		*s*	*s*	*d*; 6,5 cps		(2 H)
Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**)	20 920[28])	ca. 4,9[31])	5,03	4,90	5,45	1,17	1,68	1,28	–	2,0
(FS-11) Fig. 22	$CDCl_3$		*q*	*q*	*m*	*s*	*s*	*d*; 6 cps		(3 H)
12,20-Di-O-benzoyl-	856[30])	ca. 3,6[31])	ca. 5,1[31])	4,91	5,40	1,14	1,71	1,32		2,02
sarcostin (**6**) (FS-5)	$CDCl_3$			*q*	*m*	*s*	*s*	*d*; 6 cps		(3–4 H)
Mono-O-acetyl-mono-O-	21 118[28])	ca. 3,5[31])	ca. 4,9[31])	ca. 4,6[31])	5,32	1,14	1,68[32])	ca. 1,15	1,90	1,58[32])
benzoyl-sarcostin (**5**)	$CDCl_3$				*m*	*s*	*s*	*d*; 6 cps	*s*	*s*
(LS-3) Fig. 2 bei [19b]										
3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin	21 994[28])	4,88	3,55	5,49	ca. 5,43	1,20	1,41	1,37	–	1,93
(FS-13) Fig. 23	$CDCl_3$	*m*	*q*	*q*	*m*	*s*	*s*	*d*; 6 cps		(3 H)
3,20-Di-O-benzoyl-utendin	21 995[28])	4,83	3,46	5,49	5,46	1,00	1,19	1,39	–	1,57; 1,93
(EA-42) [21]	$CDCl_3$	*m*	*q*	*q*	*m*	*s*	*s*	*d*; 6,5 cps		(3 H) (3 H)
Tri-O-acetyl-5α-di-hydro-	21 221[28])	ca. 4,6[31])	4,57[31])	4,66[31])	–	0,95	1,36	1,17	1,93; 1,96; 2,03	–
sarcostin (**10**) (FS-16)	$CDCl_3$					*s*	*s*	*d*; 6 cps	alles *s*	
vgl. auch Fig. 1 bei [22a][33])										
12-O-Benzoyl-desacetylmeta-	831[30])	ca. 3,55[31])	ca. 4,83[31])	–	5,38	1,14	1,56	2,07	–	–
plexigenin [32] (FS-2)	$CDCl_3$				*m*	*s*	*s*	*s*		

[28]) Wir danken Herrn Dr. F. STUBER, Herrn Dr. H. FUHRER und Herrn A. BOHRER, Physiklabor der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums. Dazu diente ein VARIAN-Spektrograph, Modell HA-100.

[29]) Das Präparat FS-14 stellt das Sarcostin aus *Asclepias glaucophylla* von NASCIMENTO *et al.* [35] dar (Smp. 148–153°/260–262°).

[30]) Aufgenommen von den Herren K. AEGERTER und W. SCHWAB in unserem Institut auf einem VARIAN-Spektrographen, Modell A-60 bei 60 Mc.

[31]) Lage des Signals nicht genau bestimmbar, da undeutlich (spez. bei 60 Mc) oder durch andere Signale überlagert. Die tatsächliche chem. Verschiebung kann bis ca. 0,2 ppm vom angegebenen Wert abweichen.

[32]) Zuordnung ungewiss.

[33]) JAEGGI *et al.* [22a] haben das NMR.-Spektrum von Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin publiziert und geben die folgenden Werte an (in $CDCl_3$ bei 60 Mc): 0,987 (3 H) und 1,40 ppm (3 H) (18- und 19-CH_3); 1,163 und 1,27 ppm (total 3 H 21-CH_3); 1,97; 2,01; 2,07 ppm (je 3 H, 3 Acetylgruppen); 1,89 ppm (ca. 2 H, nicht erklärbar). Bei unserem Spektrum (in $CDCl_3$ bei 100 Mc) erscheint bei 1,89 kein ca. 2 Protonen entsprechendes Signal.

Wie erwähnt können wir die Ursache für die überzähligen Signale nicht angeben. Es besteht die Möglichkeit, dass sie durch eine zufällige Überlagerung einiger Signale von Ringprotonen zustande gekommen sind, obgleich dies äusserst unwahrscheinlich anmutet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Präparate noch Kristalllösungsmittel enthielten, die beim Trocknen nicht zu entfernen waren. Wegen Zeitmangels war es leider nicht mehr möglich, den wahren Grund abzuklären.

Die in Tabelle 7 zusammengestellten chemischen Verschiebungen der 18- und 19-Methylsignale erlauben es, die Beiträge der 3β- und 12β-Benzoxygruppen für Sarcostinderivate, wenn auch nicht mit so grosser Genauigkeit wie es ZÜRCHER [39] für andere Substituenten angab, zu bestimmen (vgl. Tab. 5 und 6). Sie dürfte im Prinzip auch für andere 14β-Hydroxysteroide gelten.

8. Identifizierung der Präparate EA-42 und EA-43 [21] als 3,20-Di-O-benzoyl-utendin und 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin. – Bei der Benzoylierung von Sarcostin wurde neben dem Tri-O-benzoylderivat noch ein zweiter polarer Stoff erhalten (Präp. FS-13), dessen Analyse gut auf ein Di-O-benzoyl-sarcostin passte. Aus dem NMR.-Spektrum (vgl. Fig. 23) ist ersichtlich, dass die (12β-OH)-Gruppe nicht benzoyliert ist (*X*-Teil eines *ABX*-Spektrums bei 3,55 ppm) und es sich daher bei Präp. FS-13 um 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin handelt. Dieses Präparat war mit dem von ABISCH *et al.* [21] ebenfalls aus Sarcostin bereiteten Benzoylderivat (Präp. EA-43) nach Misch-Schmelzpunkt, Laufstrecke und Farbreaktion im PC identisch.

Unsere Vermutung, dass es sich beim von ABISCH *et al.* [21] beschriebenen Di-O-benzoyl-utendin (Präp. EA-42) ebenfalls um das 3,20-Di-O-benzoylderivat handelt, liess sich durch das NMR.-Spektrum (siehe Tab. 7) bestätigen.

In gleicher Weise erhielten MITSUHASHI *et al.* [41] bei der Benzoylierung von 5α-Dihydro-utendin = Tomentogenin ein Dibenzoat, dem sie auf Grund von Oxydationsversuchen die Struktur eines 3,20-Di-O-benzoylderivates zuschrieben.

9. Schlussfolgerung. Die Stengel der kletternden Strauchform von *Sarcostemma viminale* enthalten neben reichlichen Mengen phenolischer Stoffe etwa 1% ihres Trockengewichts an Glykosiden. Darin sind höchstens Spuren von Cardenoliden enthalten. Die Hauptmenge besteht aus einem komplizierten Gemisch von Esterglykosiden, die sich von Pregnanderivaten ableiten. Keiner dieser Stoffe konnte bisher in reiner Form isoliert werden. Aus der Untersuchung der Spaltstücke ergibt sich, dass allen diesen Glykosiden vorwiegend drei Pregnanderivate zugrunde liegen, nämlich Sarcostin (**4**), Desacetylmetaplexigenin und Viminolon; in kleiner Menge ist auch noch Lineolon (**8**) enthalten, das wie in analogen Fällen vermutlich erst bei der Verseifung aus ursprünglich vorhandenem 17-Isolineolon = Isodesacylcynanchogenin [42] entstanden war. Diese Stoffe liegen in veresterter Form vor, wobei vor allem Benzoesäure und Essigsäure beteiligt sind. Sie sind schliesslich mit einer Reihe verschiedener Zucker glykosidisch verknüpft. Dabei sind vor allem 2-Desoxyzucker (D-Cymarose, D-Oleandrose und D-Digitoxose) sowie D-Thevetose beteiligt. Sie liegen teilweise als Disaccharide vor, doch ist es durchaus möglich, dass in den ursprünglichen Glykosiden auch Oligosaccharide mit 3 oder mehr Zuckern enthalten sind.

Von den genannten Stoffen hat Di-O-benzoyl-viminolon (**3**) (= Genin H) besonderes Interesse, da dieser Stoff bisher noch in keiner anderen Pflanze angetroffen wurde

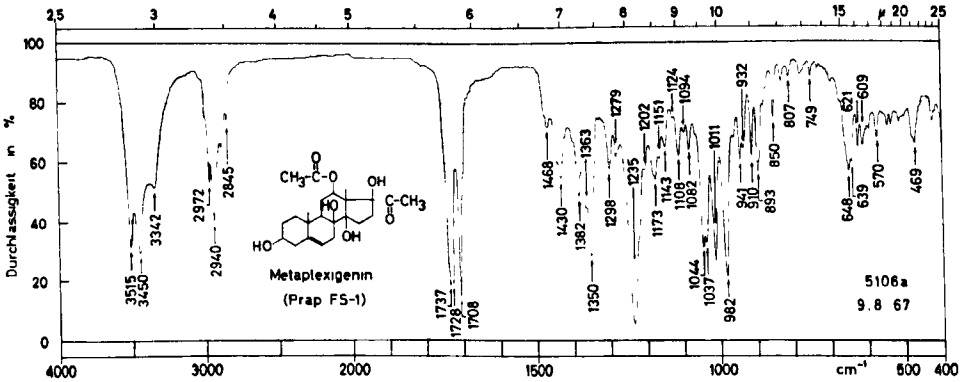


Fig. 12. *IR.-Absorptionsspektrum von Metaplexigenin (1) (Präp. FS-1 = Genin F) Smp. 269–272°*
0,72 mg fest in ca. 300 mg KBr.[34])

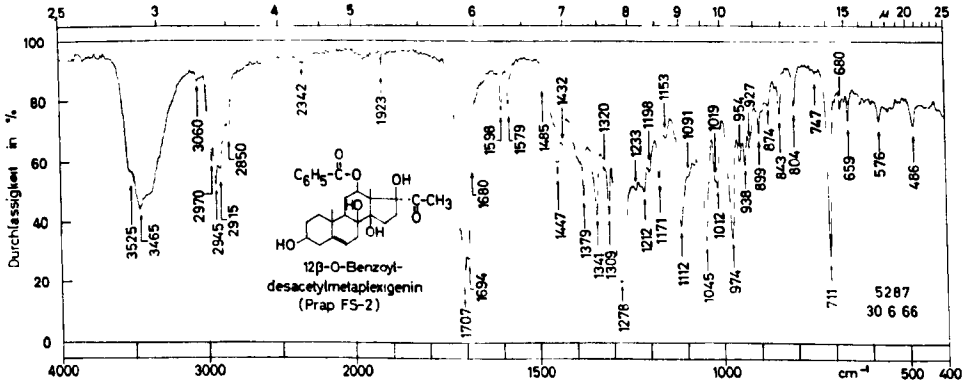


Fig. 13. *IR.-Absorptionsspektrum von 12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin (2) (Präp. FS-2 = Genin G), Smp. 266–276°*
0,93 mg fest in ca. 300 mg KBr[34])

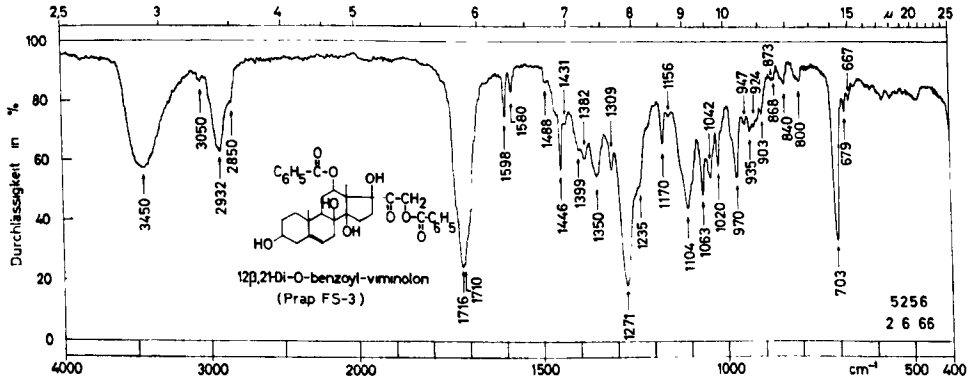


Fig. 14. *IR.-Absorptionsspektrum von Di-O-benzoyl-viminolon (3) (Präp. FS-3 = Genin H), amorph*
0,80 mg fest in ca. 300 mg KBr[34])

[34]) Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER auf einem PERKIN-ELMER-IR-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

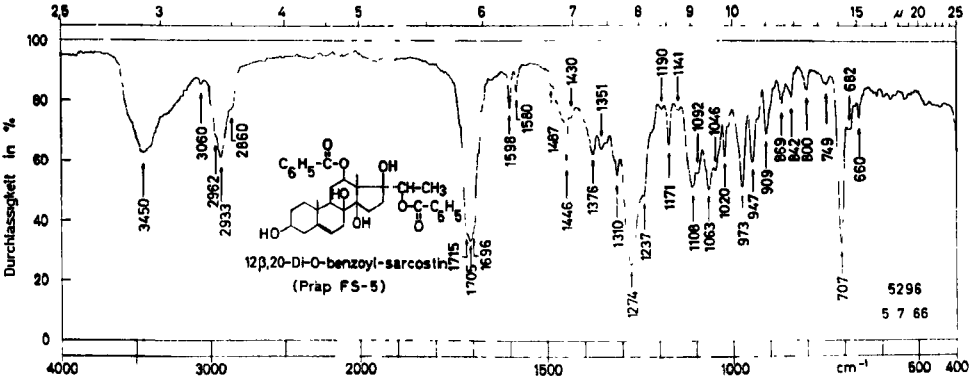


Fig. 15. *IR.-Absorptionsspektrum von 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (6) (Präp. FS-5 = Genin K), amorph*

0,98 mg fest in ca. 300 mg KBr[34])

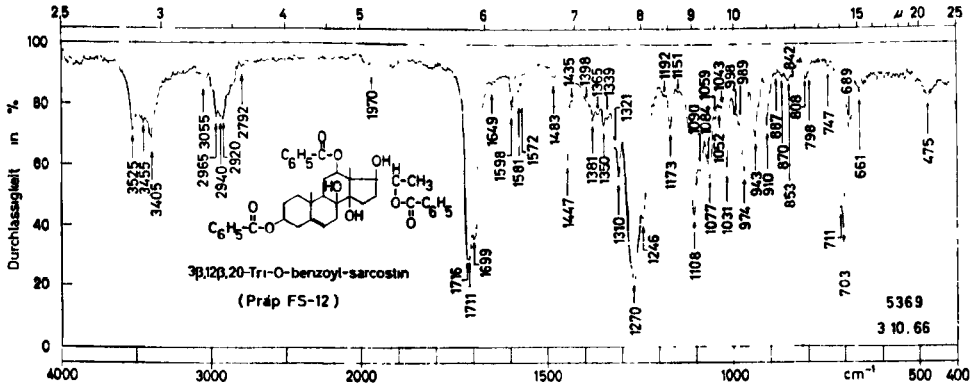


Fig. 16. *IR.-Absorptionsspektrum von Tri-O-benzoyl-sarcostin (7) (Präp. FS-12), Smp. 225–226°*

0,71 mg fest in ca. 300 mg KBr[34])

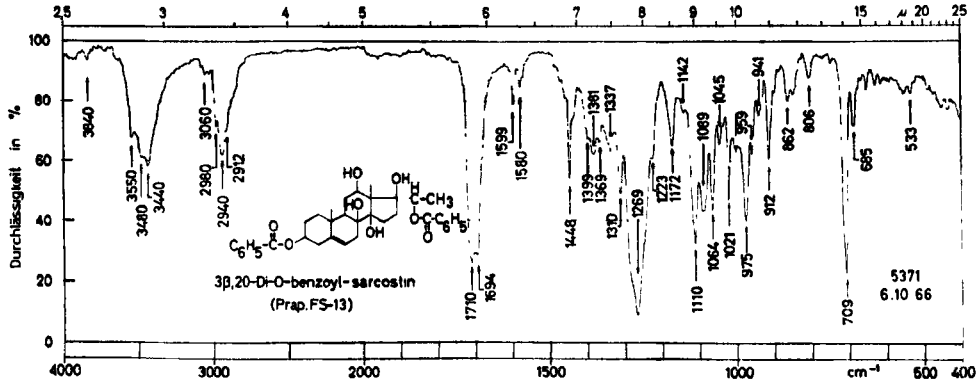


Fig. 17. *IR.-Absorptionsspektrum von 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (Präp. FS-13), Smp. 258–260°*

0,78 mg fest in ca. 300 mg KBr[34])

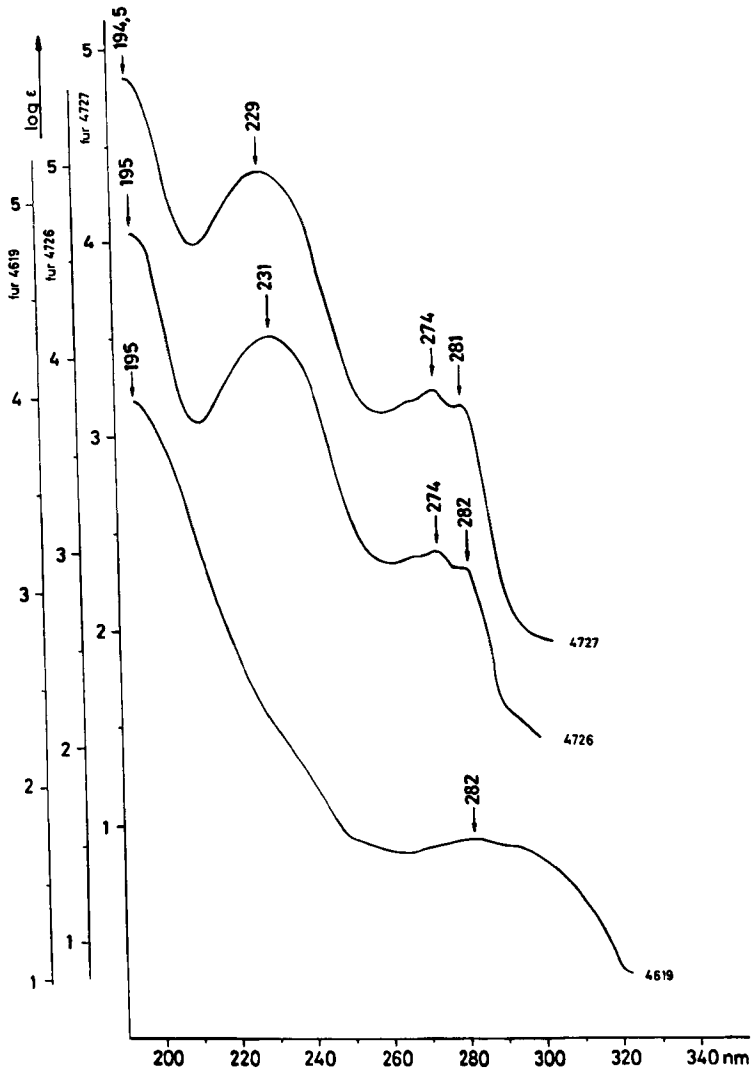


Fig. 18. *UV.-Absorptionsspektren in Alkohol*[36])

Kurve 4619: Metaplexigenin (**1**) (Präp. FS-1) $C_{23}H_{34}O_7$ (422,50), Smp. 269–272°; log ε bei 195 nm = 3,99; λ_{max}^{Alk} = 282 nm (log ε = 1,75)

Kurve 4726: Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (**5**) (Präp. FS-4) $C_{30}H_{40}O_8$ (528,62) amorph[35]); log ε bei 195 nm = 4,65; λ_{max}^{Alk} = 231 nm (log ε = 4,11); λ_{max}^{Alk} = 274 nm (log ε = 3,01;) λ_{max}^{Alk} = 282 nm (log ε = 2,92)

Kurve 4727. Di-O-benzoyl-viminolon (**3**) (Präp. FS-3) $C_{35}H_{40}O_9$ (604,67); log ε bei 194,5 nm = 4,86; λ_{max}^{Alk} = 229 nm (log ε = 4,37); λ_{max}^{Alk} = 274 nm (log ε = 3,24); λ_{max}^{Alk} = 281 nm (log ε = 3,17)

---

[35]) Dieses Präparat hat erst später kristallisiert.

[36]) Aufgenommen von Herrn K. AEGERTER, Spektrallabor unseres Institutes, auf einem BECKMAN-Spektralphotometer, Modell DK 2. Die scheinbaren Maxima bei 195 nm stellen die Grenze der Messbarkeit in Alk dar.

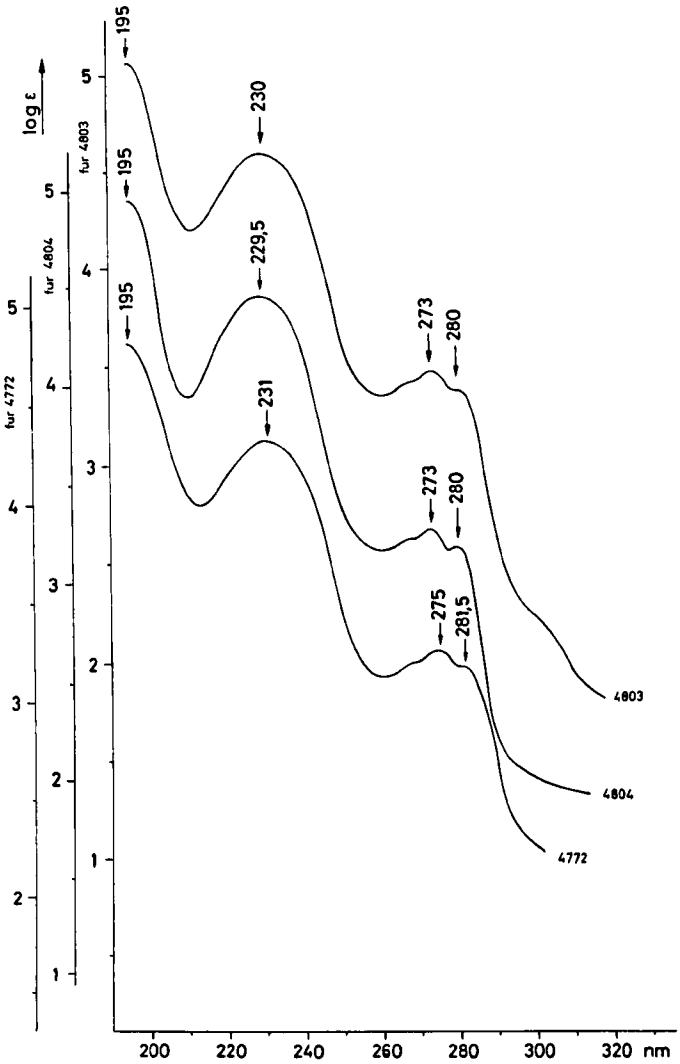


Fig. 19. *UV.-Absorptionsspektren in Alkohol*[36])

Kurve 4772: 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (**6**) (Präp. FS-5) $C_{35}H_{42}O_8$ (590,69) amorph; logε bei 195 nm = 4,82; λ_{max}^{Alk} = 231 nm (logε = 4,34); λ_{max}^{Alk} = 275 nm (logε = 3,27); λ_{max}^{Alk} = 281,5 nm (logε = 3,19)

Kurve 4804: 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (Präp. FS-13) $C_{35}H_{42}O_8$ (590,69) Smp. 258–260°; logε bei 195 nm = 4,97; λ_{max}^{Alk} = 229,5 nm (logε = 4,46); λ_{max}^{Alk} = 273 nm (logε = 3,29); λ_{max}^{Alk} = 280 nm (logε = 3,20)

Kurve 4803: Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**) (Präp. FS-12) $C_{42}H_{46}O_9$ (694,79), Smp. 225–226°; logε bei 195 nm = 5,07; λ_{max}^{Alk} = 230 nm (logε = 4,61); λ_{max}^{Alk} = 273 nm (logε = 3,48); λ_{max}^{Alk} = 280 nm (logε = 3,40)

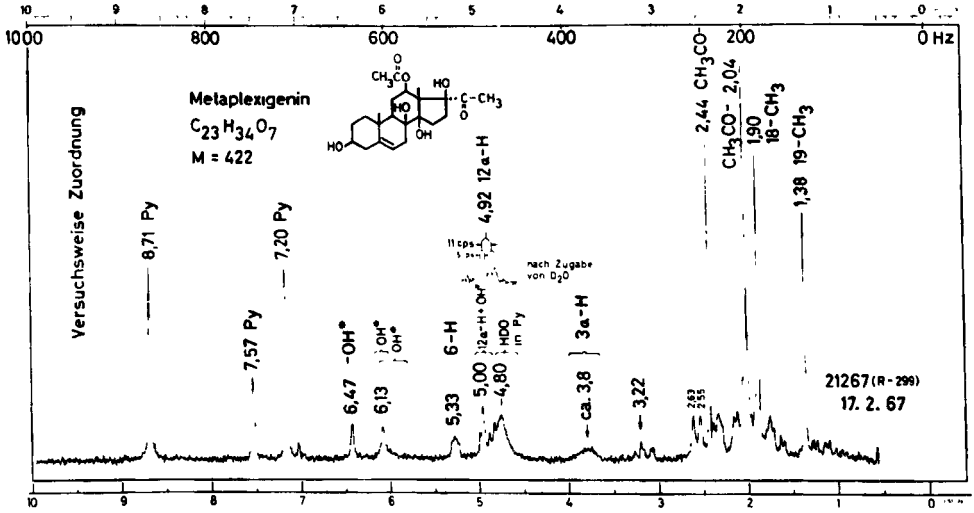


Fig. 20. *Protonenresonanzspektrum von Metaplexigenin (1) (Präp. FS-1), Smp. 268–275°, aufgenommen in Deuteropyridin bei 100 Mc*[28])

Die mit einem Stern markierten Signale (HO-) verschwinden bei Zugabe von D_2O. Die Signale der Methylgruppen erfahren dabei eine kleine Verschiebung und erscheinen mit D_2O bei 1,35; 1,86; 2,08 und 2,46 ppm. MITSUHASHI und NOMURA [20a] geben für Metaplexigenin in Pyridin folgende Signale an: 1,43 ppm (3 H); 1,95 ppm (3 H), 2,10 ppm (3 H) und 2,50 ppm (3 H).

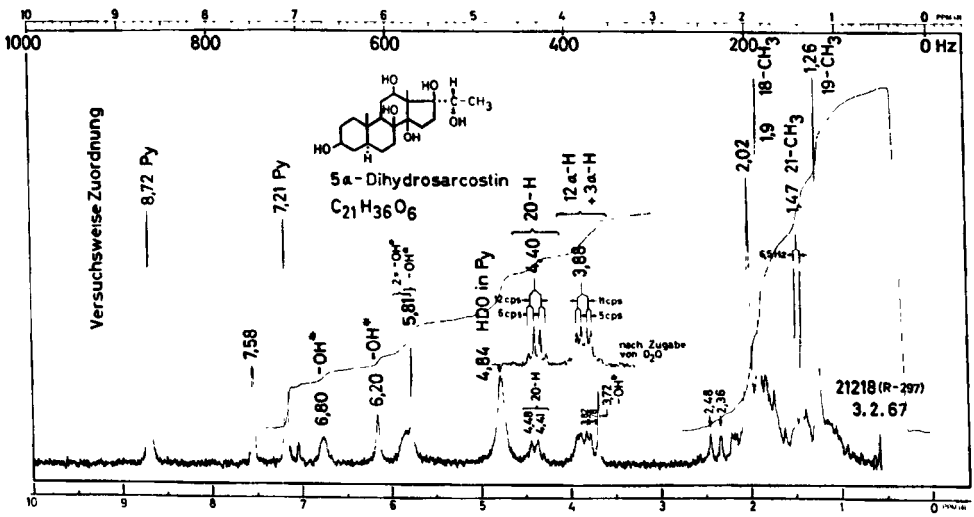


Fig. 21. *Protonenresonanzspektrum von 5α-Dihydrosarcostin (9) (Präp. FS-17), Smp. 242–247°/251–255°, aufgenommen in Deuteropyridin bei 100 Mc*[28])

Nach Zugabe von D_2O verschwinden die mit einem Stern markierten Signale (HO–), die Signale der Protonen an C-12 und C-20 erscheinen deutlich als X-Teil eines ABX- resp. A_3X-Spektrums, und die Signale der beiden tertiären Methylgruppen werden etwas nach höherem Feld verschoben (1,20 ppm und 1,88 ppm). MITSUHASHI *et al.* [41] geben für Sarcostin in Pyridin folgende Werte an: 1,41 ppm (*s*, 19-CH_3); 1,89 ppm (*s*, 18-CH_3); 1,47 ppm (*d*, J = 7 Hz, 21-CH_3).

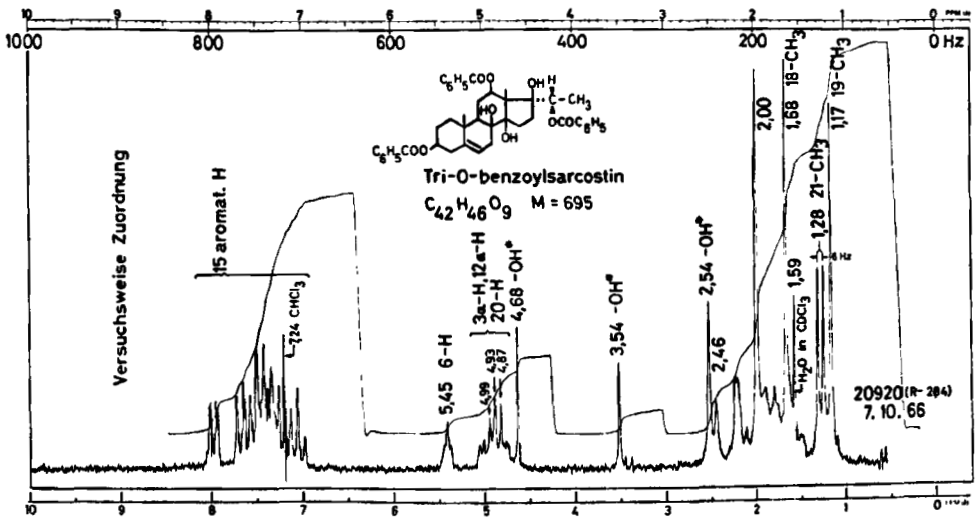


Fig. 22. *Protonenresonanzspektrum von 3β,12β,20-Tri-O-benzoyl-sarcostin* (**7**) (*Präp. FS-11*), *Smp. 220–223°, aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 Mc*[28])

Die mit einem Stern markierten Signale (HO–) verschwinden bei Zugabe von D_2O. Die Methylsignale erfahren dabei aber keine Verschiebung. Für Tri-O-acetyl-sarcostin geben MITSUHASHI *et al.* [41] die folgenden Werte an: 1,17 ppm (*s*, 19-CH_3); 1,42 ppm (*s*, 18-CH_3); 1,22 ppm (*d*, J = 7 Hz, 21-CH_3).

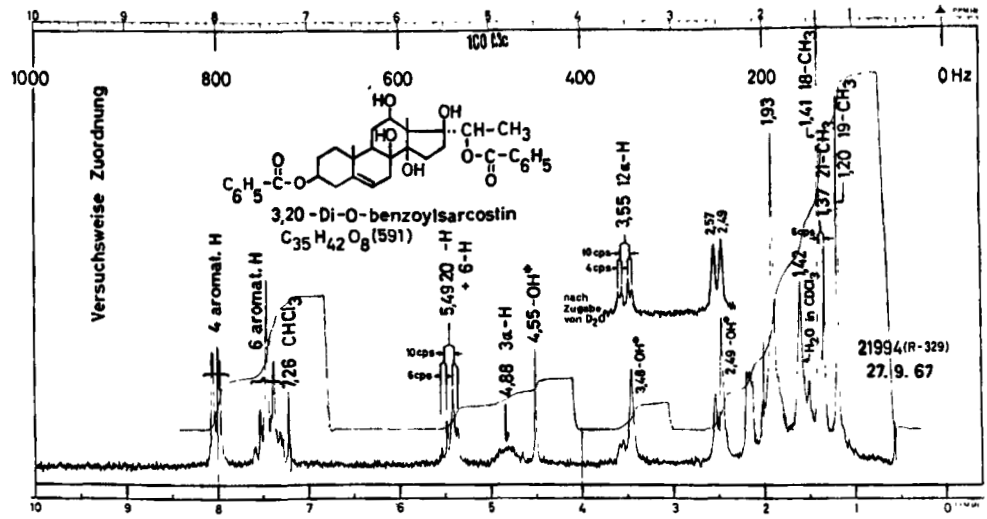


Fig. 23. *Protonenresonanzspektrum von 3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin* (*Präp. FS-13*), *Smp. 258–260°, aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 Mc*[28])

Die mit einem Stern markierten Signale (OH) verschwinden bei Zugabe von D_2O. Das Quartett bei 3,55 ppm kann deutlich als X-Teil eines ABX-Spektrums erkannt werden und ist dem 12α-H zuzuordnen. Daher ist die (12β-OH)-Gruppe nicht benzoyliert.

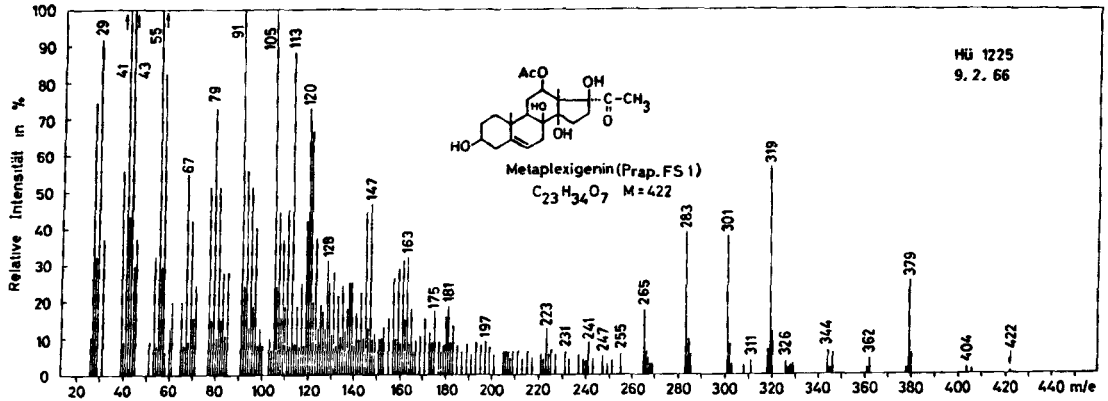


Fig. 24. *Massenspektrum von Metaplexigenin (1) (Präp. FS-1), Smp. 268–275°* [38])

Versuchsweise Zuordnung: 422 = M; 404 = $M - H_2O$; 379 = $M - CH_3CO$; 362 = $M -$ AcOH; 344 = $M -$ AcOH $- H_2O$; 319 = 379 – AcOH (Metastabiles Ion m^* ber. 268,5 gef.: 268,5); 301 = 319 – H_2O (m^* ber.: 284,0 gef.: 284); 283 = 301 – H_2O (m^* ber.: 266,1 gef.: 266); 265 = $M - CH_3CO -$ AcOH $- 3H_2O$

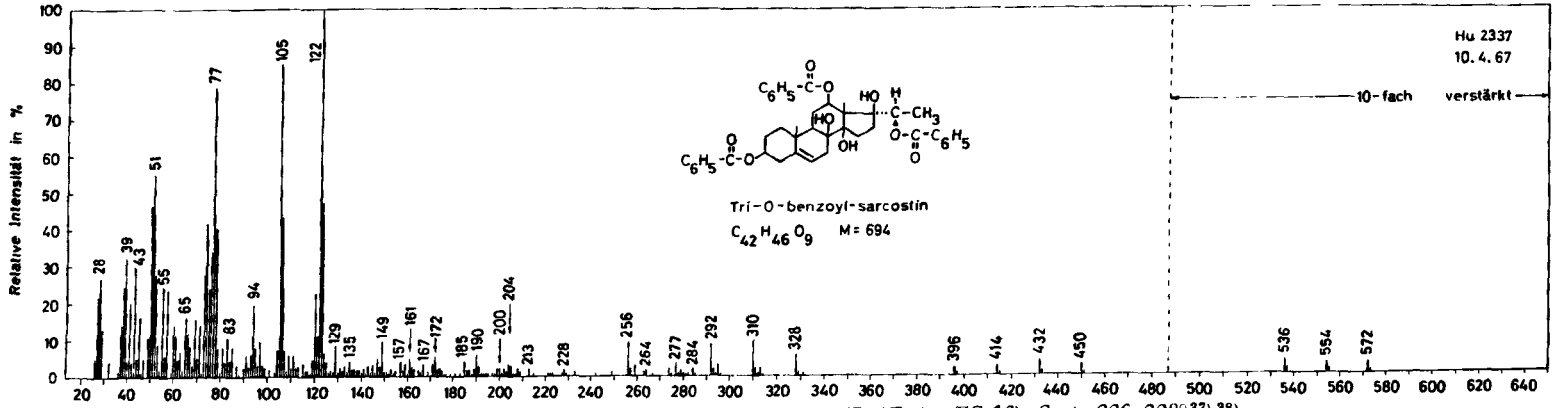


Fig. 25. *Massenspektrum von Tri-O-benzoyl-sarcostin (7) (Präp. FS-12), Smp. 226–228°* [37]) [38])

Versuchsweise Zuordnung 572 = $M - C_6H_5COOH$ (122); 554 = 572 – H_2O; 536 = 554 – H_2O; 450 = $M - 2\ C_6H_5COOH$; 432 = 450 – H_2O; 414 = 432 – H_2O; 396 = 414 – H_2O; 328 = $M - 3\ C_6H_5COOH$; 310 = 328 – H_2O; 292 = 328 – $2\ H_2O$; 122 = C_6H_5COOH; 105 = 122 – OH (m^* ber.: 90,4 gef. 90,5); 77 = C_6H_5. Die Spitzen bei 284 und 256 stammen vermutlich von Verunreinigungen verm. C_{16}- resp. C_{18}-Fettsäuren).

---

[37]) Wir danken Herrn Dr. H. HÜRZELER, Physiklabor, CIBA A.G., Basel, bestens für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren. Es diente dazu ein ATLAS-Massenspektrometer Modell CH 4 (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenstrom 35 μA).

[38]) Durch ein Missverständnis wurde das Spektrum nur bis m/e 650 aufgenommen.

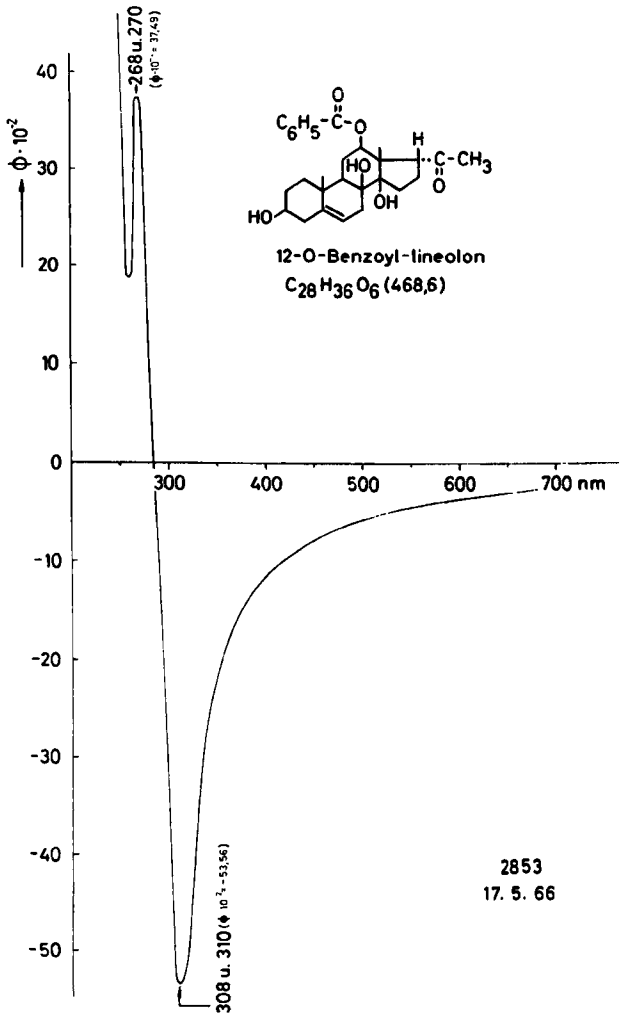


Fig. 26. *ORD.-Kurve*[39]) *von 12-O-Benzoyl-lineolon* [21] (*Präp. EA-5*), *Smp. 247–257,5°* (c = 0,106 in Dioxan) Φ_{250} = +5150; Φ_{240} = +13100

und da er eine Dihydroxyaceton-Gruppierung besitzt, wie sie im Cortisol vorkommt, nur dass hier die Stereochemie an C-14 und C-17 vermutlich umgekehrt ist.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit sowie dem BUNDESAMT FÜR INDUSTRIE, GEWERBE UND ARBEIT in Bern für einen Beitrag zur Beschaffung des Pflanzenmaterials.

---

[39]) Wir danken Herrn Dr. F. BURKHARDT, Forschungslaboratorien der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel, bestens für die Aufnahme dieser ORD.-Kurve. Dazu diente ein unter seiner Anleitung gebautes Spektropolarimeter. Einzelne Werte sind von SAWLEWICZ *et al.* [19] bereits publiziert.

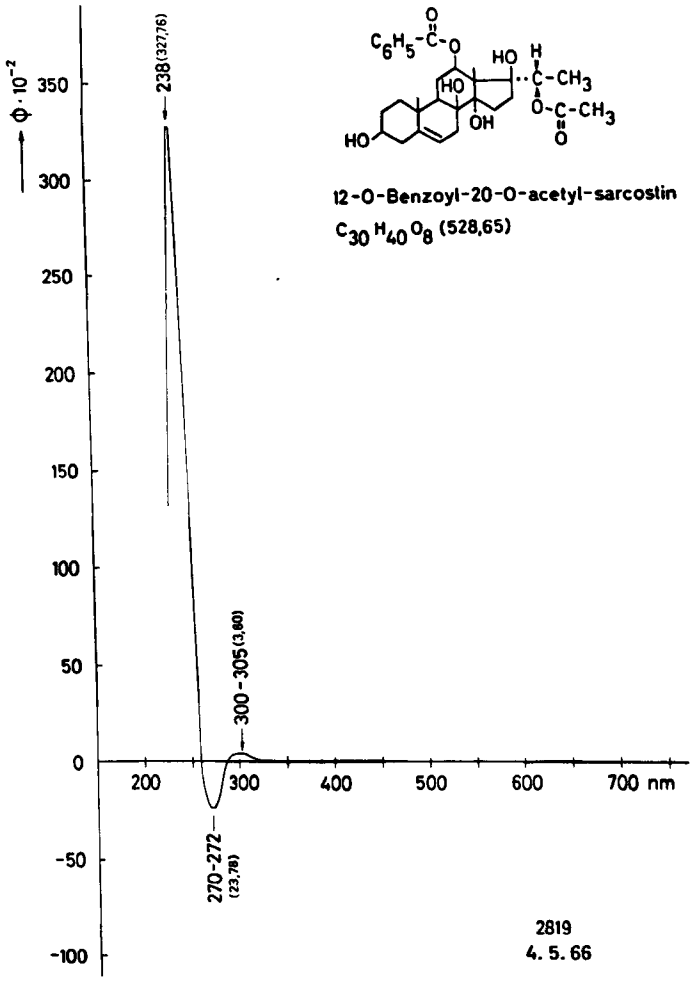


Fig. 27. *ORD.-Kurve*[39]) *von Genin C aus* Asclepias lilacina (*5*) (*Präp. LS-3*) [*19*] = *Genin J aus* Sarcostemma viminale, *Struktur nicht bewiesen* (c = 0,089 in Dioxan) $1 > \Phi_{375}{}^{-}{}_{700} > -1$

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Angaben. – Es werden die folgenden *Abkürzungen* benützt: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, DC = Dünnschichtchromatogramm bzw. -chromatographie, Di = Dioxan, Eg = Essigester, Fmd = Formamid, Fr = Fraktion (-en), Md = Methylenchlorid, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, ML = eingedampfte Mutterlauge, n.u. = nicht untersucht, PC = Papierchromatogramm bzw. -chromatographie, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, Pgl = Propylenglykol, iPr = Isopropanol, Py = Pyridin, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, W = Wasser. Bei Gemischen beziehen sich die Verhältniszahlen immer auf Volumina.

Alle *Smp.* wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° ca. ± 2°, darüber ca. ± 3°. *Substanzproben* zur Drehungsbestimmung wurden, wo nicht anders vermerkt, 2 Std. bei 100° und 0,01 Torr getrocknet. – Die *Adsorptionschromatographien* wurden nach dem Durchlaufverfahren [43] an SiO_2 «MERCK», Korngrösse 0,05–0,20 mm, durchgeführt. – Ausführung der KEDDE-Reaktion [8], der Xanthydrol-Reaktion [9], der

Prüfung auf Phenole [11] und auf gebundene normale Zucker [10] nach früherer Literatur. – Fr, Reaktionslösungen und Extrakte wurden im Vakuum bei 60–70° Badtemperatur eingedampft. – Die *NMR.-Spektren* wurden, wo nicht anders vermerkt, in unserem Institut auf einem VARIAN-A-60-Apparat bei 60 Mc im $CDCl_3$ aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in δ-Werten mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard angegeben (*s* = Singlett, *d* = Dublett). Zur alkalischen Hydrolyse im Mikromaßstab wurden 0,5–1 mg Substanz in ca. 0,2 ml 5-proz. methanolischer KOH bei 25° stehengelassen.

2. Extraktion der Stengel und Vortrennung der Extrakte. – 3 kg getrocknete und fein gemahlene Stengel (1–1,5 cm dick) der Probe a) wurden in 12 l W eingelegt, mit 50 ml To versetzt und unter N_2-Atmosphäre 24 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von 5 l Alk wurde bei zeitweiliger Durchmischung 1 Std. auf 40–70° erwärmt und dann abgenutscht. Der Rückstand wurde in gleicher Weise mit je 7 l wässerigem Alk steigender Konzentration weiter extrahiert, einmal mit 50-proz. Alk, dann je 2mal mit 75-proz., 85-proz. und 3mal mit 96-proz. Alk. Alle Extrakte (60 l) wurden vereinigt, bis zur weiteren Verarbeitung unter N_2 bei 0° aufbewahrt und anschliessend im Vakuum (Durchlauferhitzer) auf 2,2 l eingeengt. Die verbleibende dickflüssige grünbraune Suspension wurde mit 4,4 l Alk verdünnt, von kleinen Mengen unlöslichen Materials durch Filtration durch Kieselgur (Celite 535) befreit und 9mal mit je 2 l Pe ausgeschüttelt. Die 3mal mit 70-proz. Alk gewaschenen Pe-Extrakte lieferten nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen den Pe-Extrakt als grünbraunen zähen Honig. Die wässerig-alkoholische Phase wurde im Vakuum auf 1 l eingeengt und diese Suspension 9mal mit je 1 l Ae, 7mal mit je 750 ml Chf und 8mal mit je 750 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die verbleibende wässerige Phase wurde im Vakuum auf 500 ml eingeengt, mit Na_2SO_4 halb gesättigt und noch 5mal mit je 750 ml Chf-Alk-(3:2) ausgeschüttelt. Bei fast allen Ausschüttelungen traten starke Emulsionen auf, die schwierig zu trennen waren. Die Extrakte wurden der Reihe nach mit 150 ml W, 150 ml 2N Sodalösung und 2mal mit 100 ml W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der pH-Wert der beiden letzten Waschwasser wurde ständig kontrolliert und bei Bedarf mit 2N H_2SO_4 wieder auf pH 6–7 eingestellt. Das Resultat der Extraktion ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

3. Trennung der Genine und Zucker des Äther-Extraktes. – *3.1. Milde saure Hydrolyse.* – *Vorprobe:* 2,003 g Ae-Extrakt wurden in 50 ml Me gelöst, mit 50 ml 0,1N H_2SO_4 versetzt und 50 Min. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das Me in Vakuum abgedampft und die wässerige Lösung zur Spaltung von eventuell bei der sauren Hydrolyse entstandenen Methylglykosiden 1 Std. auf 60° erwärmt. Dabei schlug sich der grösste Teil der Genine als braunes Harz an der Kolbenwand nieder. Nach Abkühlung wurde mit je 60 ml Ae (5mal), Chf (3mal) und Chf-Alk-(2:1) (3mal) ausgeschüttelt, das braune Harz löste sich dabei bereits im Ae. Nach dem Waschen aller Auszüge mit 8 ml W, 8 ml 2N Sodalösung und 2mal 8 ml W, Trocknen und Eindampfen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Mengen an rohen Geninen erhalten. Die saure wässerige Phase und das erste Waschwasser wurden zusammen im Vakuum von Chf-Resten befreit, mit frisch gefälltem, gut gewaschenem $BaCO_3$ neutralisiert und durch ein mit $BaCO_3$ gedichtetes Filter abgenutscht. Das Filtrat wurde nach Zusatz von wenig $BaCO_3$ im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Me aufgenommen, von noch vorhandenem $BaCO_3$ und $BaSO_4$ filtriert und wieder eingedampft. Nach Wiederholung dieses Reinigungsprozesses mit An wurden 172 mg roher, gelber Zuckersirup erhalten.

Hauptansatz: 15 g roher Ae-Extrakt wurden wie die Vorprobe sauer hydrolysiert mit dem einzigen Unterschied, dass bei der Aufarbeitung kein Chf-Extrakt hergestellt wurde. Über das Resultat orientiert Tabelle 2.

3.2. *Präparative Trennungen.* – 3.2.1. *Trennung der Genine des Ae-SH-Extrakts*[15]). – *Vortrennung.* Nach einem orientierenden Versuch mit 1,179 g rohem Ae-SH-Extrakt wurden 8,95 g desselben Materials an 1 kg SiO_2 chromatographiert (siehe Tabelle 8).

Durch Chromatographie von Fr 21 an 1,2 kg SiO_2 konnten keine reinen Stoffe erhalten werden. Die Hauptmenge bestand aus phenolischen Stoffen, die sich an der Luft rasch unter Dunkelfärbung oxydierten; sie wurden nicht weiter untersucht.

Abtrennung der Phenole. Fr 33–35 von Tabelle 8 (1,37 g braunes Harz) wurden in 75 ml Ae-Chf-(3:1) gelöst und 6mal mit je 10 ml 2N Sodalösung sowie 6mal mit je 10 ml 1N NaOH von –2° ausgeschüttelt und die wässerigen Phasen 2mal mit je 50 ml Ae-Chf-(2:1) gewaschen. Die Ae-Chf-

Tabelle 8. *Chromatographie von 8,95 g rohem Ae-SH-Extrakt an 1 kg SiO_2*

Fr-Nr.	Elutionsmittel 260 ml pro Fr	Eindampfrückstand in mg[40]) Total	Neutralstoffe	Sodalösliche Anteile	NaOH-lösliche Anteile	Weitere Verarbeitung der Neutralstoffe
1–18	Md-Me (2%)	290		Abtrennung der		–
19	Md-Me (2%)	38		Phenole		–
20	Md-Me (2%)	48		nicht ausgeführt		–
21	Md-Me (2%)	2937				Trennversuch an SiO_2[41])
22	Md-Me (2%)	792	310	97	421	n.u.
23–25	Md-Me (2%)	279	105	37	123	n.u.
26–28	Md-Me (4%)	294	124	24	108	n.u.
29–32	Md-Me (4%)	358	169	40	159	Trennversuch an SiO_2
33–35	Md-Me (4%)	1370	970	89	310	Trennung an SiO_2
36–38	Md-Me (4%)	300	169	30	102	Kristallisation
39–40	Md-Me-(9:1)	84	33	19	34	n.u.
41–46	Md-Me-(9:1)	799	307	182	258	n.u.
47–51	Md-Me-(3:1)	293	85	35	43	n.u.
Total		7882	–	–	–	

Lösungen wurden anschliessend mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Es resultierten 970 mg Neutralstoffe. Die Soda- und NaOH-Auszüge wurden unmittelbar nach dem Waschen mit Ae-Chf-(3:1) mit verd. H_2SO_4 leicht angesäuert (pH 3–4) und beide zur Gewinnung der sauren phenolischen Stoffe 4mal mit je 40 ml Ae-Chf-(1:1) ausgeschüttelt. Die mit 2 ml W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge wurden im Vakuum eingedampft. In gleicher Weise wurden die meisten übrigen Fr von Tab. 8 in Neutralstoffe, Soda- und NaOH-lösliche Anteile aufgetrennt. Ausbeuten vgl. Tab. 8.

Isolierung der Genine. Die aus den Fr 22–51 (Tab. 8) erhaltenen Neutralstoffe wurden im DC und PC geprüft. Dabei zeigte das DC-System Chf-iPr (5%) bei 4maligem Frontlaufen des Fliessmittels (dazwischen wurden die DC-Platten jeweils getrocknet) die besten Resultate.

Aus den Neutralteilen der Fr 36–38 (169 mg) liessen sich durch Kristallisation aus Chf-Pn 49 mg Genin F = Metaplexigenin vom Smp. 264–269° (Präp. FS-1) erhalten.

Der Neutralteil von Fr 33–35 (948 mg rohes Geningemisch) wurde nach DUNCAN [33] an 600 g SiO_2 mit Pn-An-(2:1) als Fliessmittel chromatographiert. Das verwendete Chromatographierohr hatte einen inneren Durchmesser von 4,5 cm. Zur Herstellung der Säule wurde das Kieselgel mit Elutionsmittel angeteigt und in die zu einem Viertel mit Lösungsmittel gefüllte Säule gegeben. Eine gleichmässige luftblasenfreie Füllung erreichte man durch wiederholtes Durchziehen eines Säulenstopfers, dessen gelochte Grundplatte einen Durchmesser von 4 cm besass. Die nutzbare Höhe der Gelpackung betrug 80 cm und umfasste demnach ein Volumen von 1,27 l. Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 50–60 Tropfen pro Minute ergaben sich Fr von 45–50 ml in 35 Min. Über den Verlauf dieser Trennung orientiert Tabelle 9.

Einzig das J,G-Gemisch aus Fr 123–142 kristallisierte aus An-Ae und lieferte Körner vom Smp. 262–274°, welche nach Prüfung im DC aus dem gleichen Genin-Gemisch bestanden wie das ursprüngliche Material.

Trennung von 322 mg der Fr 123–142 von Tab. 9 (J,G-Gemisch) durch Chromatographie an 260 g SiO_2 nach DUNCAN [*33*] (*vgl. Tabelle 10*). Als Fliessmittel diente das System Chf-iPr-(97:3). Die Säule wurde in gleicher Weise hergestellt wie diejenige von Tabelle 9. Die Tropfgeschwindigkeit betrug 75 Tropfen pro Minute: es wurden Fraktionen zu 30 ml in 30 Min. gesammelt.

[40]) Die Entfernung der Phenole mit Sodalösung und NaOH wird anschliessend ausführlich beschrieben.

[41]) Fr 21 wurde ohne Entfernung der phenolischen Stoffe weiterverwendet.

Tabelle 9. *Chromatographie von 948 mg phenolfreiem Genin-Gemisch (Fr 33–35 von Tab. 8) an 600 g SiO_2*

Fr-Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Flecke im DC	weitere Verarbeitung
1– 90	169		n.u.
91– 94	4		n.u.
95–110	150	K, Verunreinigung	Reinigung durch Filtration über Al_2O_3 und Chromatographie an SiO_2
111–120	10	K, stark verunreinigt	n.u.
121–122	4	J, G, stark verunreinigt	n.u.
123–142	330	J, G, Verunreinigung	Reinigung durch Filtration über Al_2O_3, Trennung durch Chromatographie an SiO_2
143–158	44	grünbraunes Harz u. wenig J, G	n.u.
159–178	11		n.u.
179–180	2	H, stark verunreinigt	n.u.
181–208	147	H, Verunreinigung	Reinigung durch Filtration über Al_2O_3 und Chromatographie an Al_2O_3
209–280	56		
Total	947		

Tabelle 10. *Chromatographie von 322 mg der Fr 123–142 an 260 g SiO_2 nach* DUNCAN

Fr-Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Habitus	Flecke im DC
1– 35	14	gelbes Öl	
36– 46	6	farbloses Glas	
47– 53	47	weisser Schaum	J mit wenig Verunreinigung
54– 58	43	farbloses Glas	J:G ca. 1:5
59– 76	185	weisser Schaum	G mit wenig J und wenig polarer Verunreinigung
77–130	10	gelbliches Glas	G stark verunreinigt
Total	305		

Die Fr 59–76 gaben nach Filtration durch wenig neutrales Al_2O_3 (Akt. I) aus An-Ac insgesamt 160 mg Genin G in farblosen Prismen, nach Umkristallisation 140 mg nach DC reine Kristalle vom Smp. 268–275°. Die ML wurde dann mit Fr 54–58 vermischt und lieferte zusätzliche 44 mg Mischkristalle (G und J enthaltend). Dieses Gemisch von G und J konnte im Gegensatz zu den Angaben von SAWLEWICZ *et al.* [19] (dort D und C genannt) im DC getrennt werden und gab im System Chf-iPr-(95:5) (4mal Front) zwei gut differenzierte Flecke.

Reinigung der Genine J, K und H. Die Fr 47–53 aus Tab. 10 (47 mg Genin J) enthielten nach PC und DC zwar kein Genin G mehr, jedoch andere Verunreinigungen. Sie wurden einer weiteren Chromatographie an 32 g SiO_2 nach DUNCAN unterworfen (mit Chf-Me-(96:4) als Fliessmittel bei einer Fr-Grösse von 5 ml in 9 Min. entspr. 46–48 Tropfen pro Minute). Es resultierten 31,5 mg praktisch reines Genin J. Durch Kristallisation aus Chf-Cy wurden 7,5 mg Drusen von mikrokristallinem Charakter und dem Smp. 146–152° erhalten.

Die Fr 95–110 aus Tab. 9 (150 mg Genin K, gelb) wurden durch Al_2O_3 filtriert und an 12 g SiO_2 im System Chf-Me-(93:7) gereinigt. Die eluierten 104 mg praktisch reines Genin K blieben amorph.

Die Fr 181–208 aus Tab. 9 (147 mg unreines Genin H) ergaben nach Filtration durch Al_2O_3 und Chromatographie an 7 g Al_2O_3 (Akt. I) mit Be-Chf-Gemischen und Chf als Elutionsmittel 114 mg beinahe reines Genin H, das ebenfalls nicht kristallisierte.

Ausser den erwähnten Fr 33–35 und Fr 36–38 aus Tab. 8 zeigten nur noch die phenolfreien Fr 29–32 in DC und PC Flecke mit spezifischen Färbungen, die von Geninen stammen könnten. Beim Versuch, diese Sammelfraktion (156 mg) an 83 g SiO_2 mit Pn-An-(2:1) nach DUNCAN zu trennen, wurden lediglich 30 mg eines unreinen Zweiergemisches (im DC zwei blaue Flecke neben Verunreinigungen) erhalten. Der grössere und polarere Teil dieses Materials war nach Laufstrecke mit Genin K identisch. Das Gemisch wurde daher nicht weiter untersucht.

3.2.2. Trennung der Zucker aus den milden sauren Hydrolysen des Ae-Extraktes. Das rohe Zuckergemisch aus den obigen beiden Hydrolysenansätzen von rohem Ae-Extrakt und aus der nachstehend beschriebenen Hydrolyse von 1 g phenolfreiem Ae-Extrakt (total 1,71 g) wurde an 1 kg SiO_2 chromatographiert (Fr à 150 ml in ca. 3 Std. bei 70–80 Tropfen pro Minute). Über das Ergebnis orientiert Tab. 11.

Tabelle 11. *Chromatographie von 1,71 g Zuckersirup aus den milden sauren Hydrolysen von Ae-*Extrakt an 1 kg SiO_2

Fr-Nr.	Elutionsmittel	Eindampfrückstand Menge in mg	Flecke im DC	weitere Verarbeitung
1– 50	Chf-Me (2%)	74		
51– 54	Chf-Me (4%)	11		
55	Chf-Me (4%)	3		
56	Chf-Me (4%)	12		
57– 64	Chf-Me (4%)	237	R (= D-Cymarose)	aus Ae-Pn: 152 mg krist. R
65– 68	Chf-Me (4%)	34	R + 2 weitere Flecke	
69– 75	Chf-Me (4%)	26		
76	Chf-Me (4%)	11	S + 1 Fleck	
77– 80	Chf-Me (4%)	48	S (= Oleandrose)	Endprodukt
81– 84	Chf-Me (4%)	43	S + 1 Fleck	
85– 90	Chf-Me (5%)	40	(S) + 1 Fleck	
91– 94	Chf-Me (5%)	10		
95–101	Chf-Me (8%)	10		
102–106	Chf-Me (8%)	4		
107	Chf-Me (10%)	20	T + 1 Fleck	
108–113	Chf-Me (10%)	205	T (= Lilacinobiose)	aus An-Ae-Pn: 195 mg krist. K
114–117	Chf-Me (10%)	106	(T) + U′	
118–120	Chf-Me (10%)	43	U′ + U″	
121–122	Chf-Me (10%)	19	U′ + U″ + V	
123–125	Chf-Me (10%)	40	V (= D-Digitoxose) + weitere Flecke	aus An-Ae-Pn: 8,5 mg krist. V
126–133	Chf-Me (10%)	348	(V) + X (= Viminose)	Trennung an SiO_2
134–135	Chf-Me (10%)	40	(V) + X + weitere Flecke	
136–150	Chf-Me (10%)	48		
Total		1432		

Eine Probe von Fr 134–135 von Tab. 11 (23 mg) wurde im Molekularkolben bei 0,002 Torr destilliert. Bis 160° destillierte nur ein kleiner Teil (6 mg), der im DC die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial zeigte. Der Rückstand hatte sich dabei nach DC vollständig zersetzt.

Die Fr 126–133 von Tab. 11 (348 mg) wurden mit An an 315 g SiO_2 chromatographiert. Vor dem Aufbringen der Substanz auf die Säule wurde so lange mit An eluiert, bis die Fr keine Trübung

mehr zeigten und beim Eindampfen nur noch Spuren von SiO_2 enthielten (ca. 1 l An nötig). Es wurden Fr von 30 ml Volumen bei 40–50 Tropfen pro Min. gesammelt. Über das Resultat orientiert Tabelle 12.

Tabelle 12. *Chromatographie von 348 mg Zuckergemisch aus den Fr 126–133 (Tab. 11) an 315 g SiO_2 nach* DUNCAN

Fr-Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Habitus	Flecke im DC
1–20	9	gelbes Öl	
21–24	6	leicht gelbliches Glas	1 Fleck (unpolarer als X) + Verunreinigung
25	4	farbloses Glas	2 Flecke, wenig X
26	25	farbloses Glas	X mit Spur unpolarerer Substanz
27–41	244	farbloses Glas	X rein
42–52	20	farbloses Glas	X mit wenig polarerer Substanz
53–71	24	farbloses Glas	viel V, wenig X
Total	332		

3.3. Orientierende Untersuchung des phenolfreien Ae-Extraktes. – 3.3.1. *Milde saure Hydrolyse.* 1,01 g phenolfreier Ae-Extrakt (oliv gefärbter Honig) wurden, wie unter 3.1. beschrieben, mild sauer hydrolysiert, wobei nur mit Ae-Chf-(3:1) ausgeschüttelt wurde. Es resultierten 529 mg neutrale Acylgenine und 276 mg Zuckersirup. Das Geningemisch zeigte im PC 4–5 zum Teil undeutlich differenzierte Flecke, jedoch im DC fünf stärkere Flecke (Genine F, G, H, J und K) und zwei schwächere Flecke von ziemlich unpolaren Stoffen, die nicht weiter untersucht wurden. Der Zuckersirup besass nach DC und PC genau die gleiche Zusammensetzung wie die früher erhaltenen Sirupe (vgl. Abschnitt 3.1.).

3.3.2. Alkalische Hydrolyse des Geningemisches. – 400 mg der obigen Acylgenine (vgl. 3.3.1.) wurden mit 20 ml 5-proz. methanolischer KOH in N_2-Atmosphäre 5 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei rasch krist. K-Salze ausfielen. Nach Zugabe von 20 ml W wurde im Vakuum auf 15 ml eingeengt und 5mal mit 15 ml Pn-Ae-(2:1) ausgeschüttelt. Die 2mal mit W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge lieferten beim Eindampfen 88 mg unpolares, neutrales Material (n.u.). Die alkalische wässerige Phase wurde mit konz. H_3PO_4 kongosauer gestellt und 4mal mit 15 ml Pn-Ae-(2:1) ausgeschüttelt. Die Auszüge lieferten nach Waschen mit W, Trocknen und Eindampfen 88 mg Gemisch von Säuren und Lactonen. (Trennung siehe unten). Die kongosaure wässerige Lösung wurde hierauf mit festem K_2CO_3 schwach alkalisch gestellt und 5mal mit 15 ml Chf und 6mal mit 15 ml Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Waschen, Trocknen und Eindampfen gab 94 mg Chf-Auszug und 49 mg Chf-Alk-Auszug. Diese Desacylgenine wurden in DC und PC geprüft (vgl. theoret. Teil 4.3.). Zur Trennung des Gemisches von Säuren und Lactonen wurden die genannten 88 mg in 10 ml Ae gelöst, 4mal mit 2 ml 2N Sodalösung ausgeschüttelt und die Extrakte mit 6 ml Ae gewaschen. Die mit W gewaschenen Ae-Lösungen lieferten nach Trocknen und Eindampfen 30 mg Lactone als gelbes Harz (n.u.). Die vereinigten Sodaauszüge wurden mit 2N H_2SO_4 auf pH 4 angesäuert und 5mal mit je 20 ml Ae-Chf-(1:1) ausgeschüttelt. Die mit W gewaschenen Auszüge lieferten nach Trocknen und Eindampfen 42 mg rohe Säuren. Sublimation bei Normaldruck und Kristallisation aus Ae-Pn bei 0° gab 7 mg farblose Blättchen, Smp. 118–119°. Nach Misch-Smp. und PC (System Bu/1,5N NH_3) identisch mit Benzoesäure.

4. Beschreibung der Substanzen. – UV.-Daten und UV.-Spektren siehe Tab. 4 und Fig. 18 und 19. Färbungen im DC beim Entwickeln mit 50-proz. H_2SO_4 siehe Tab. 3.

Genin F = Metaplexigenin (Präp. FS-1) (*1*). Aus Chf-Pn Prismen, Smp. 264–269°; aus Me-An-Ae, Prismen, Smp. 268–275°. $[\alpha]_D^{23} = -22{,}5° \pm 2°$ ($c = 0{,}94$ in Me). Laufstrecken im PC vgl. Fig. 1 und 2, im DC Fig. 4, IR.-Spektrum vgl. Fig. 12, Massenspektrum vgl. Fig. 24, NMR.-Spek-

trum vgl. Fig. 21. Nach Smp., Misch-Smp., Laufstrecken im PC und DC identisch mit authentischen Metaplexigenin[42]).

Mono-O-acetyl-metaplexigenin (*Präp. FS-19*). 8,1 mg Genin F wurden in 0,5 ml Py und 0,25 ml Ac_2O 5 Std. bei 25° stehengelassen. Nach Zugabe von 1 ml Ae gab die übliche Aufarbeitung 8,9 mg gelben Sirup, der auch nach Reinigung an 1,4 g SiO_2 nicht kristallisierte. Dieses Präparat war nach Laufstrecke und Farbreaktion im PC (vgl. Fig. 3) identisch mit dem aus Desacylmetaplexigenin hergestellten Präparat (FS-18) [32].

Genin G = 12β-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin (*Präp. FS-2*) (**2**). Aus An-Ae Prismen Smp. 268–275°, $[\alpha]_D^{23} = -39{,}5° \pm 2°$ (c = 1,0 in Me). Laufstrecken im PC vgl. Fig. 1 und 2, im DC Fig. 4 und 5, Färbung mit $SbCl_3$: blau; IR.-Spektrum vgl. Fig. 13, Massenspektrum und Strukturermittlung siehe folgende Mitteilung [32].

$C_{28}H_{36}O_7$ (484,57) Ber. C 69,40 H 7,49% Gef. C 69,58 H 7,63%[43])

Genin H = 12β,21-Di-O-benzoyl-viminolon (*Präp. FS-3*) (**3**). Amorph, $[\alpha]_D^{28} = -53{,}0° \pm 2°$ (c = 0,99 in Me). Laufstrecke im PC vgl. Fig 1 und 2, im DC Fig. 4 und 5, Färbung mit $SbCl_3$: hellblau, IR.-Spektrum vgl. Fig. 14, Massenspektrum, NMR.-Spektrum und vermutliche Struktur siehe folgende Mitteilung [32].

$C_{35}H_{40}O_9$ (604,67) Ber. C 69,52 H 6,67% Gef. C 68,13 H 6,77%[43])
$C_{35}H_{40}O_9, H_2O$ (622,69) ,, ,, 67,57 ,, 6,80%

Genin J = Mono-O-acetyl-mono-O-benzoyl-sarcostin (*Präp. FS-4*) (**5**). Aus Chf-Cy mikrokristalline Drusen, Smp. 146–152°, $[\alpha]_D^{28} = +27{,}6 \pm 3°$ (c = 0,38 in Me). Laufstrecke im PC vgl. Fig. 1 und 2, im DC Fig. 4 und 5, NMR.-Spektrum: 1,16 ppm (s, 19-CH_3) 1,18 ppm (d, J = 6 Hz, 21-CH_3); 1,60 ppm (s) sowie 1,70 ppm (s) (18-CH_3 sowie überzähliges Signal vgl. Tab. 5)[32]); 1,93 ppm (s, Acetyl). Vermutlich identisch mit Genin C aus *Asclepias lilacina* (Präp. LS-3) [19] nach Smp., Farbreaktionen und Laufstrecke im PC und DC sowie IR.-, NMR.- und Massenspektrum (vgl. theor. Teil).

Genin K = 12,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (*Präp. FS-5*) (**6**). Amorph, $[\alpha]_D^{28} = +84{,}6 \pm 2°$ (c = 0,73 in Me). Laufstrecke im PC vgl. Fig. 1–3, im DC Fig. 4 und 5. IR.-Spektrum vgl. Fig. 15, NMR.-Spektrum vgl. Tab. 7. Alkalische Hydrolyse im Mikromaßstab lieferte Sarcostin (im PC und DC nachgewiesen); in 10 Std. bei 20° ca. 90% verseift, vollständige Hydrolyse in 2 Tagen bei 20° oder in 2 Std. bei 80°. Genin K ist identisch mit Genin B aus *Asclepias lilacina* (Präp. EWE-130) [19] nach Drehung, Laufstrecke und Farbreaktionen in PC und DC.

3,12,20-Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**) (*Präp. FS-12 aus Genin K*). 25 mg Genin K wurden in 1,5 ml abs. Chf und 0,3 ml abs. Py gelöst, bei 0° mit 0,2 ml Benzoylchlorid versetzt, zuerst 1 Std. bei 0°, dann 24 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von 0,3 ml Me wurde noch 1 Std. bei 20° stehengelassen und dann mit 7,5 ml Chf verdünnt. Waschen (2mal 3 ml 2N HCl, 1mal W, 1mal 2N Sodalösung von 0° und 2mal W), Trocknen und Eindampfen gab 110 mg Rohprodukt, die an 6 g SiO_2 chromatographiert wurden (Fr à 25 ml). Die Fr 1–8 (eluiert mit Be bis Be-Chf-(7:3)) gaben Benzoesäure-methylester. Die Fr 9–11 (26 mg, eluiert mit Be-Chf-(3:2)) waren nach DC reines **7**. Aus Ae-Pn farblose Prismen, Smp. 225–226°. IR.-Spektrum vgl. Fig. 16, Massenspektrum vgl. Fig. 25, NMR.-Spektrum vgl. Fig. 22, Laufstrecke im PC vgl. Fig. 3. Identisch mit authentischen, aus Sarcostin bereitetem 3,12,20-Tri-O-benzoylsarcostin (siehe unten) nach Smp., Misch-Smp., NMR.-Spektrum, Laufstrecke und Färbung im PC. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 60° und 0,002 Torr getrocknet.

$C_{42}H_{46}O_9$ (694,79) Ber. C 72,60 H 6,67% Gef. C 73,34 H 6,77%

3,12,20-Tri-O-benzoyl-sarcostin (**7**) (*Präp. FS-11*) (*aus Sarcostin*). 58 mg Sarcostin, Smp. 148 bis 153°/260–262° [35] wurden in 2,5 ml abs. Chf suspendiert, mit 0,8 ml abs. Py in Lösung gebracht, bei 0° mit 0,4 ml Benzoylchlorid versetzt, 1 Std. bei 0° und 8 Tage bei 20° stehengelassen. Aufarbeitung mit Chromatographie wie oben gab 170 mg rohen Benzoesäure-methylester sowie: 58 mg, nach DC (Chf-iPr-(98:2)) praktisch reines Tri-O-benzoylsarcostin. Zweimalige Kristallisa-

[42]) Wir danken Herrn Prof. H. MITSUHASHI, Faculty of Pharmaceutical Science, Hokkaido University, Sapporo (Japan), bestens für die Überlassung dieses Materials.

[43]) Ausgeführt mit ca. 1 mg Substanz unter Leitung von Herrn Dr. H. WAGNER auf einem PERKIN-ELMER-Elemental-Analyser, Modell 240, im Mikroanalytischen Laboratorium der Fa. J. R. GEIGY AG, Basel, wofür auch hier bestens gedankt sei.

tion aus An-Ae gab 27,5 mg farblose Prismen und Rhomben, Smp. 220–223°. Dieses Präparat war nach Smp., Misch-Smp. und Laufstrecke im PC (vgl. Fig. 3) identisch mit dem früher beschriebenen Material (Präp. LS-14) [19b]. Es diente zur Aufnahme des NMR.-Spektrums (Fig. 22). Zur Analyse wurde 1 Std. bei 60° und 0,002 Torr getrocknet.

$C_{42}H_{46}O_9$ (694,79) Ber. C 72,60 H 6,67% Gef. C 72,83 H 6,78%

3,20-Di-O-benzoyl-sarcostin (*Präp. FS-13*) (*aus Sarcostin*). 54 mg Sarcostin, Smp. 148–153°/260–262° [35] wurden in 2,5 ml abs. Chf suspendiert, mit 0,5 ml abs. Py in Lösung gebracht, bei 0° mit 0,3 ml Benzoylchlorid versetzt, 1 Std. bei 0° und 3 Std. bei 20° stehengelassen. Im DC war nach total 2 Std. Reaktionsdauer nur der dem Dibenzoat entsprechende Flecken sichtbar, während nach 4 Std. bereits ca. 15% Tribenzoat vorhanden waren. Zufügen von 0,3 ml Me und Aufarbeitung wie oben bei Präp. FS-12 gab 335 mg gelbes Öl, das an 12 g SiO_2 chromatographiert wurde (Fr à 50 ml). Dabei wurden 2 Fr erhalten, von denen die erste (40,5 mg) neben Di- auch Tribenzoat enthielt. Die zweite (37,8 mg) bestand aus praktisch reinem Dibenzoat und lieferte aus An-Ae-Pn 18,7 mg feine Nadelbüschel, Smp 258–260°, $[\alpha]_D^{23} = +89{,}3° \pm 2°$ ($c = 0{,}52$ in Chf) IR.-Spektrum vgl. Fig. 17, NMR.-Spektrum vgl. Fig. 23, Laufstrecke im PC vgl. Fig. 3. Färbung mit $SbCl_3$: blaugrau. Identisch mit Präp. EA-43 [21] nach Smp., Mischsmp., Laufstrecke und Farbreaktion im PC. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 100° und 0,01 Torr getrocknet.

$C_{35}H_{42}O_8$ (590,69) Ber. C 71,17 H 7,17% Gef. C 71,05 H 7,12% [43])

Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin (*Präp. FS-16*) (***10***) (*aus Sarcostin*). 18 mg Sarcostin, Smp. 148-153°/260–262° [35], wurden nach früherer Vorschrift [35] hydriert. Das Rohprodukt (76 mg, nach PC einheitlich) wurde direkt acetyliert (4 Tage bei 20°). Übliche Aufarbeitung gab 97 mg rohes Triacetat. Nach Chromatographie an 25 g SiO_2 mit Chf-iPr-(95:5) wurden 87 mg praktisch reines Triacetat erhalten. Zweimalige Kristallisation aus Ae-Pe gab 68 mg farblose Körner vom Smp. 235–247°, nach Misch-Smp. und DC identisch mit früher beschriebenem Präparat. Dies Material gab im NMR.-Spektrum (Tab. 7) kein überzähliges Signal mehr.

Reinstes 5β-Dihydrosarcostin (***9***) (*Präp. FS-17*) (*aus Tri-O-acetyl-5α-dihydrosarcostin*). 49 mg Tri-O-acetyl-dihydrosarcostin wurden in 2 ml 1-proz. methanolischem KOH gelöst und 15 Std. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von 10 ml W wurde das Me entfernt und die alkalische Suspension mit Ae kontinuierlich extrahiert. Das Rohprodukt wurde an 30 g SiO_2 mit Chf-iPr-(93:7) chromatographiert (Fr à 6 ml) und gab in Fr 53–71 20 mg reines Dihydrosarcostin. Aus An-Ae nach Umkristallisation 13 mg längliche Prismen, Smp. 242–247°/251–255° (Umwandlung in Nadeln während dem ersten Smp.-Intervall). NMR.-Spektrum vgl. Fig. 21.

Zucker R = D-*Cymarose* (*Präp. FS-20*). Aus Ae-Pn feine Nadelbüschel, Smp. (69) 75–84°, $[\alpha]_D^{23} = +52{,}6° \pm 2°$ ($c = 0{,}99$ in W). Nach Smp., Drehung, PC (Fig. 7) und DC (Fig. 10) identisch mit authentischer D-Cymarose.

Zucker S = D-*Oleandrose* (*Präp. FS-21*). Nur als Sirup erhalten. $[\alpha]_D^{23} = -8{,}3° \pm 2°$ ($c = 0{,}90$ in W). Nach Drehung und Laufstrecke im PC (Fig. 7) und DC (Fig. 10) identisch mit authentischem Material.

Zucker T = *Lilacinobiose* (*Präp. FS-22*). Aus An-Ae-Pn Prismen und Polyeder, Smp. 181 bis 184°, $[\alpha]_D^{23} = +28{,}2° \pm 2°$ ($c = 1{,}3$ in W). Nach Smp., Drehung, PC (Fig. 7–9) und DC (Fig. 10 und 11) identisch mit Lilacinobiose [19].

Zucker V = D-*Digitoxose* (*Präp. FS-23*). Aus An-Ae-Pe Prismen, Smp. 96–102°, $[\alpha]_D$ – +47,7° ± 2° ($c = 0{,}61$ in W). Nach Smp., Drehung, PC (Fig. 7–9) und DC (Fig. 10 und 11) identisch mit authentischer D-Digitoxose.

Zucker X = *Viminose* (*Präp. FS-24*). Sirup, $[\alpha]_D^{23} = +21{,}3° \pm 2°$ ($c = 1{,}2$ in W). Laufstrecke im PC vgl. Fig. 7–9, im DC Fig. 10 und 11. Viminose zeigt im System To-Mek-(1:1)/W (Fig. 8) gleiche Laufstrecke wie 2-Desoxy-D-fucose, ist aber im System Chf-Mek-(3:2)/W (Fig. 9) deutlich davon verschieden. Nach energischer saurer Hydrolyse [44] im Mikromaßstab [45] konnte im PC, DC und in der Papierelektrophorese [46] nur Thevetose nachgewiesen werden. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 740 Torr und 25° über P_2O_5 getrocknet.

$C_{13}H_{24}O_8$ (308,32)	Ber. C 50,64	H 7,85%	Gef. C 48,34 H 8,29%
$C_{13}H_{24}O_8 \cdot H_2O$ (326,33)	„ „ 47,85	„ 8,05%	

Die Mikroanalysen wurden, soweit nichts anderes vermerkt, von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Institutes ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] AJAY. S. BHATNAGAR, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, Helv. *51*, 148 (1968).

[2] J. M. WATT & M. G. BREYER-BRANDWIJK, «The Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa», E. & S. Livingstone Ltd. 2nd Ed., Edinburgh & London 1962, p. 136–137.

[3] D. G. STEYN, Onderstepoort J. Vet. Sci. Animal Ind. *9*, 111 (1937); Chem. Abstr. *32*, 4660 (1938).

[4] A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae II. Kew Bull. *1952* (jetzt als Bd. 8 zu bezeichnen), 51 (bes. p. 66) (1952); VIII, *ibid. 11, 1956*, 503 (1957).

[5] E. ABISCH & T. REICHSTEIN, Helv. *45*, 2090 (1962).

[6] J. W. CORNFORTH & J. C. EARL, J. chem. Soc. *1939*, 737; *1940*, 1443.

[7] P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 1740 (1951).

[8] D. L. KEDDE, Pharmac. Weekbl. *82*, 741 (1947); I. E. BUSH & D. A. H. TAYLOR, Biochem. J. *52*, 643 (1952).

[9] P. BELLET, Ann. pharmaceut. franç. *8*, 471 (1950); M. PESEZ, *ibid. 10*, 164 (1952).

[10] F. FEIGL, «Spot Tests in Organic Analysis», 6th Ed., Elsevier Publ. Co. Amsterdam 1960, p. 426.

[11] G. M. BARTON, R. S. EVANS & J. A. F. GARDNER, Nature *170*, 249 (1952).

[12] S. RANGASWAMI & T. REICHSTEIN, Helv. *32*, 939 (1949).

[13] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *34*, 108 (1951); H. HEGEDÜS, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *36*, 357 (1953); E SCHENKER, A. HUNGER & T. REICHSTEIN, Helv. *37*, 680 (1954); F. KAISER, Chem. Ber. *88*, 556 (1955); A. KURITZKES, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 1502 (1959).

[14] O. RENKONEN & O. SCHINDLER, Helv. *39*, 1490 (1956).

[15] R. NEHER & A. WETTSTEIN, Helv. *34*, 2278 (1951).

[16] A. P. MACLENNAN, H. M. RANDALL & D. W. SMITH, Analyt. Chemistry *31*, 2020 (1959).

[17] E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer-Verlag 1962.

[18] E. HEFTMANN, S.-T. KO & R. D. BENNET, J. Chromatogr. *21*, 490 (1966); frühere Lit. daselbst.

[19] L. SAWLEWICZ, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *50* a) 504, b) 530 (1967).

[20] a) H. MITSUHASHI & T. NOMURA, Chem. pharmaceut. Bull. (Japan) *11*, 1333 (1963); b) *idem 13*, 274 (1965).

[21] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Helv. *42*, 1014 (1959).

[22] a) K. A. JAEGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *46*, 694 (1963); b) H. MITSUHASHI & Y. SHIMIZU, Steroids *2*, 373 (1963); frühere Lit. daselbst.

[23] W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, J. biol. Chemistry *67*, 609 (1926); D. A. PRINS, Helv. *29*, 378 (1946).

[24] E. VISCHER & T. REICHSTEIN, Helv. *27*, 1332 (1944).

[25] O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. *35*, 730 (1952).

[26] H. R. BOLLIGER & T. REICHSTEIN, Helv. *36*, 302 (1953).

[27] P. STUDER, S. K. PAVANARAM, C. R. GAVILANES, H. LINDE & K. MEYER, Helv. *46*, 23 (1963); W. ZORBACH & J. P. CIANDELLI, J. org. Chemistry *30*, 451 (1965).

[28] B. ISELIN & T. REICHSTEIN, Helv. *27*, 1200 (1944).

[29] H. KILIANI, Arch. Pharmaz. *234*, 481 (1896); B. ISELIN & T. REICHSTEIN, Helv. *27*, 1203 (1944).

[30] H. ALLGEIER, a) Helv. *51*, 311 (1968); b) *ibid. 51*, 668 (1968).

[31] AJAY S. BHATNAGAR, H. KAUFMANN, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, Helv. *51*, 117 (1968); AJAY S. BHATNAGAR, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, Helv. *51*, 133 (1968).

[32] F. SCHAUB, W. STÖCKLIN & T. REICHSTEIN, Helv. *51*, 767 (1968).

[33] G. R. DUNCAN, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962).

[34] H. MITSUHASHI, T. NOMURA, Y. SHIMIZU, I. TAKEMORI & E. YAMADA, Chem. pharmaceut. Bull. *10*, 811 (1962).

[35] J. M. DO NASCIMENTO JR., CH. TAMM, HERB. JÄGER & T. REICHSTEIN, Helv. *47*, 1775 (1964).

[36] A. HOREAU, Mlle ANDRÉE NOUAILLE, A. LARDON & T. REICHSTEIN, spätere Mitteilung.

[37] K. BIEMANN, «Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications», McGraw-Hill Book Company 1962, p. 171.

[38] R. TSCHESCHE & G. MARWEDE, Tetrahedron Letters *1967*, 1359.

[39] R. F. ZÜRCHER, Helv. *44*, 1380 (1961); *46*, 2054 (1963).
[40] N. S. BHACCA & D. H. WILLIAMS, «Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Illustrations from the Steroid Field», Holden-Day Inc., San Francisco, Amsterdam 1964.
[41] H. MITSUHASHI, T. SATO, T. NOMURA & I. TAKEMORI, Chem. pharmaceut. Bull. (Japan) *13*, 267 (1965); H. MITSUHASHI, T. NOMURA & M. HIRANO, *ibid.* *14*, 717 (1966).
[42] H. MITSUHASHI, T. NOMURA & M. FUKUOKA, Steroids *4*, 483 (1964).
[43] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, Discuss. Farad. Soc. *7*, 305 (1949).
[44] H. KILIANI, Ber. deutsch. chem. Ges. *63*, 2866 (1930).
[45] G. R. DUNCAN, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, Helv. *48*, 649 (1965).
[46] H. KAUFMANN, P. MÜHLRADT & T. REICHSTEIN, Helv. *50*, 2287 (1967).

---

90. Die Struktur der Genine G (12-O-Benzoyl-desacetylmetaplexigenin) und H (Di-O-benzoyl-viminolon) aus den Stengeln von *Sarcostemma viminale* (L.) R. Br.[1])

Glykoside und Aglykone 308. Mitteilung[2])

von **F. Schaub, W. Stöcklin** und **T. Reichstein**
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(27. III. 68)

Summary. The following structures for the two new genins G and H from *Sarcostemma viminale* have been deduced. Genin G is shown to be 12-O-benzoyl-deacetylmetaplexigenin (**3**). On the basis of physical data, its behaviour in KOH-methanol solution and its positive test with alcaline silver-diammine solution, the structure of 3β,8β,14β,17β-tetrahydroxy-12β,21-dibenzoyloxy-20-oxo-17α-pregn-5-ene (**4**) is proposed for genin H. This substance therefore contains a dihydroxyacetone group like some corticoids (e.g. cortisol), but with different stereochemistry at C-14 and C-17.

In vorstehender Mitteilung [1] wurde die Untersuchung der Glykoside aus den Stengeln von *Sarcostemma viminale* beschrieben. Nach milder saurer Hydrolyse liessen sich 5 Genine und 5 Zucker isolieren. Von den letzteren konnten 4 identifiziert werden, der fünfte Zucker (vermutlich ein Disaccharid) war neu; es soll später versucht werden, seinen Bau abzuklären. Von den Geninen konnten drei (F, J und K) mit bekannten Stoffen identifiziert werden, die zwei weiteren (G und H) waren neu. Wir berichten hier über Versuche zur Strukturabklärung.

Genin G = 12-O-Benzoyl-desacetyl-metaplexigenin (**3**). Diesem gut krist. Stoff dürfte die Struktur **3** zukommen. Nach Analyse und Massenspektrum (Fig. 2) besitzt er die Formel $C_{28}H_{36}O_7$. Das UV.-Spektrum (Fig. 17 in [3]) passt auf ein Mono-O-benzoylderivat (frei von Cinnamoylverbindungen), auch das IR.-Spektrum (Fig. 13 in [1]) steht mit der Struktur gut im Einklang. – Energische alkalische Verseifung lieferte als Hauptprodukt Desacetylmetaplexigenin (**1**), das in Kristallen isoliert wurde und das zum Vergleich durch analoge Verseifung von authentischem Metaplexigenin (**2**) gewonnen wurde. – Desacetylmetaplexigenin und Metaplexigenin besitzen nach MITSUHASHI [2] wahrscheinlich die angegebenen Strukturen **1** und **2**,

[1]) Auszug aus Dissertation F. SCHAUB, Basel 1967.
[2]) 307. Mitt.: SCHAUB *et al.* [1], vorstehende Mitteilung.