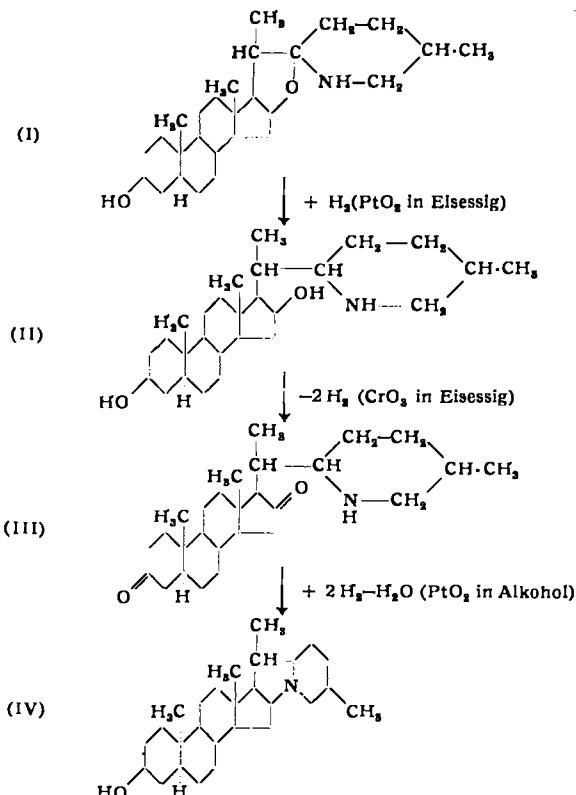


Überführung von Tomatidin in Demissidin

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN, Dr. IRMENTRAUT LÖW und H. TRISCHMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

Tomatidin (I), das Aglykon des Alkaloidglykosids aus den Blättern von Wild-Tomaten, lässt sich auf folgendem Wege in Demissidin (IV), das Aglykon des Alkaloidglykosids einer Wild-Kartoffel (*Solanum demissum*) verwandeln:



0,40 g Dihydrotomatidin¹⁾ (II) wurden mit 0,145 g CrO_3 in 50 cm³ 95 proz. Eisessig bei 20° dehydriert. Vom erhaltenen rohen Diketon III [? (Fp 135–145°, gef. 0,99 akt. H) haben wir 0,23 g in 150 cm³ Alkohol mit 0,10 g PtO_2 hydriert. Nach 24 h waren 2,0 Mole H_2 aufgenommen. Durch Sublimation (0,001 Torr, 200–210° Badtemp.) erhielten wir 0,14 g Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol und erneuter Hochvakuumdestillation farblose Nadeln vom Fp 214–215° (Ber. für $C_{29}H_{44}ON$: C = 81,12, H = 11,39, Gef. C = 81,12, H = 11,30) lieferte. $[\alpha]_D^{20} = + 27^\circ$ (CH_3OH). Mit Digitonin in Alkohol erfolgte Fällung. Für Demissidin aus *S. demissum* fanden wir Fp 219–220° und $[\alpha]_D^{20} + 28^\circ$ (CH_3OH). Misch-Fp 217–219°. Debye-Scherrer-Aufnahmen ohne Unterschied.

Die Acetyl-Verbindung des Demissidins aus Tomatidin (Ber. für $C_{29}H_{47}O_2N$: C = 78,86, H = 10,73; Gef. C = 78,99, H = 10,95) schmolz bei 193–194° und im Gemisch mit Acetyl demissidin aus *S. demissum* (Fp 195°) bei 194°. Auch hier waren die Röntgenspektren identisch.

Da die Konstitution des Demissidins = 5 α -Solanidan-ol (3 β) bekannt ist²⁾, ergibt sich die Richtigkeit der von uns³⁾ vorgeschlagenen Tomatidin-Formel I auch in Bezug auf die C-Atome des N-haltigen Ringes, die wir beim Abbau zum Tigogeninlacton nicht erfaßt hatten. Ungesichert ist nur noch die sterische Anordnung am Spiranten-Kohlenstoffatom. Aufeinanderfolgende Hydrierungen und Dehydrierungen, wie sie zur Überführung des Tomatidins in Demissidin angewandt wurden, erscheinen unter pflanzenphysiologischen Bedingungen denkbar und finden vielleicht bei der Synthese dieser Alkaloidglykoside in Tomaten- und Kartoffelpflanzen statt.

Eingegangen am 2. Juli 1952 [Z 38]

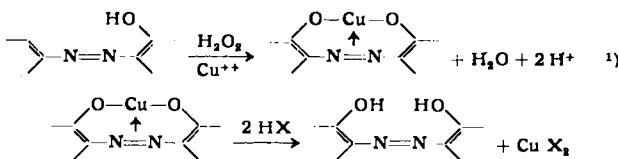
¹⁾ R. Kuhn, I. Löw, H. Trischmann *Chem. Ber.* 85, 416 [1952].
²⁾ R. Kuhn u. I. Löw. *Chem. Ber.* 80, 406 [1947]; V. Pretog u. S. Szpligaj, *Helv. Chim. Acta* 27, 390 [1944]; F. C. Uhle u. W. A. Jacobs, *J. biol. Chemistry* 160, 243 [1945]; zur Nomenklatur vgl. *Helv. Chim. Acta* 34, 1693 NB [1951].

Die oxydierende Kupferung von o-Oxy-Azofarbstoffen

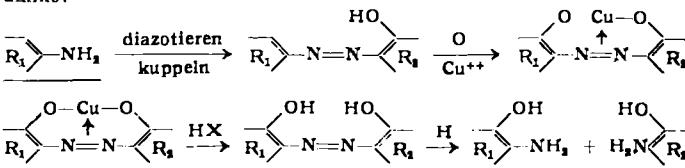
Ein neues Verfahren zur Einführung von Oxy-Gruppen in die ortho-Stellung von aromatischen Azoverbindungen bzw. Aminen

Von Dr. H. PFEITZNER, BASF, Ludwigshafen/Rh.

Im deutschen Patent 807289 vom 2. 10. 1948 (Anmelderin: BASF, Erfinder: Dr. H. Pfeitzner, Dr. H. Merkel) wird ein Verfahren zur Herstellung von kupfer-haltigen o,o'-Dioxy-Azofarbstoffen beschrieben, bei dem als Ausgangsverbindungen o-Mono-oxy-Azofarbstoffe verwendet werden. Von diesen ausgehend, gelangt man in erstaunlich glattem Reaktionsablauf durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, in Gegenwart von Kupfersalzen – vorzugsweise in schwachsaurerem Medium – zu den entspr. Kupferkomplexen von o,o'-Dioxy-Azofarbstoffen, die sich durch Einwirkung von Mineralsäuren oder Natriumsulfid leicht in die kupfer-freien o,o'-Dioxy-Azoverbindungen überführen lassen. Die Reaktion lässt sich durch folgende Formelbilder kurz wiedergeben:



In der Chemie der metallisierbaren und metallhaltigen Azofarbstoffe (Chromierfarbstoffe, Palatinecht- bzw. Neolanfarbstoffe u.v.a.) spielen die o,o'-Dioxy-Azofarbstoffe die weitaus wichtigste Rolle⁴⁾. Unter diesen Umständen kommt dem neuen Verfahren eine große technische Bedeutung zu, ermöglicht es doch auf einem völlig neuartigen Wege – ausgehend von einfachen aromatischen Aminen – zu Verbindungen zu gelangen, die bisher nur über o-Aminophenole oder o-Aminoanisole zugänglich waren. In vielen Fällen lassen sich nach dem neuen Verfahren o,o'-Dioxy-Azoverbindungen aufbauen, die auf anderem Wege gar nicht oder nur schwierig zu erhalten sind. Auch für die Herstellung bestimmter, auf andere Weise schwer herstellbarer o-Aminophenole eröffnet das Verfahren der oxydierenden Kupferung neue Möglichkeiten. Die reduktive Aufspaltung der nach ihm erhältlichen o,o'-Dioxy-Azoverbindungen führt zu den o-Oxy-Derivaten der Ausgangsamine:



Das neue Verfahren der oxydierenden Kupferung, das auf einfache Weise die Einführung aromatisch gebundener Hydroxylgruppen in ortho-Stellung zu einer Azo- bzw. Amino-Gruppe ermöglicht, geht auf Untersuchungen zurück, die bereits 1946 im Azofarbenlaboratorium der BASF ausgeführt wurden. Es hat inzwischen Eingang in die Technik gefunden und läßt interessante Weiterentwicklungen möglich erscheinen.

Eingeg. am 4. Juni 1952 [Z 30]

Über Kondensationsprodukte von 4-Fluor-3-nitrobenzoësäure mit Aminosäuren und Aminen

Von Prof. Dr. F. MICHEEL und Dipl.-Chem. K. WEICHHRODT, Münster

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

Die ausgezeichnete Verwendungsmöglichkeit von 4-Fluor-1,3-dinitro-benzol zur Kondensation mit Aminosäuren⁵⁾ legte es nahe, ähnliche Umsetzungen mit 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure-äthylester (I) durchzuführen, da vom Fluor-Atom in diesem Molekül eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zu erwarten war. Eine soeben erschienene Mitteilung von R. W. und A. D. Holley⁶⁾ über die Verwendung von 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure-methylester zum Abbau von Peptiden veranlaßt uns, über eigene, vor einiger Zeit

¹⁾ Die durch den Pfeil symbolisierte Nebenvalenzbindung geht von einem der beiden Azobrückens-Stickstoffatome aus, wodurch zwei ortho-kondensierte Nebenvalenzringe entstehen (ein 5er- und ein 6er-Ring).

²⁾ Vgl. H. Pfeitzner, diese Ztschr. 62, 242–246 [1950].

³⁾ Sanger, Biochemistry. J. 39, 507 [1945].

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 74, 1110 [1952].