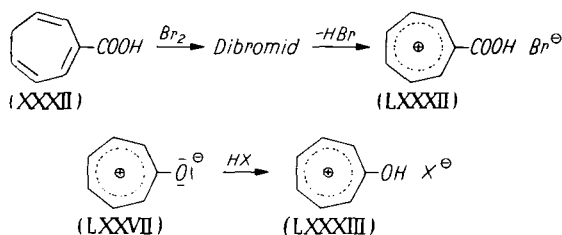


in Cycloheptatrienylum-bromid (LXXXI) über. Die Salze des Cycloheptatrienylums werden auch als Tropylium-Salze bezeichnet, während nach *Dauben*⁶⁴⁾ die Bezeichnung Tropenium-Salze vorzuziehen ist.



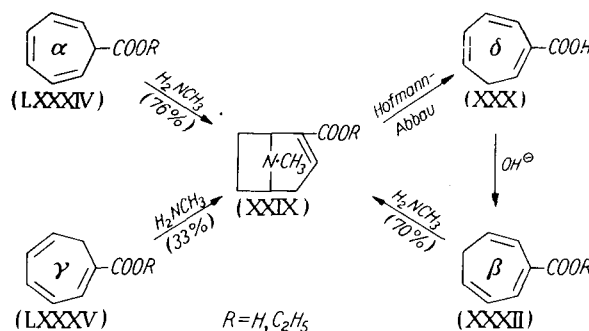
Ganz analog liefert β -Cycloheptatrien-carbonsäure (XXXII) Carboxy-tropylium-bromid (LXXXII)⁶⁵⁾, während die Salze des basischen Tropens (LXXXVII) mit starken Säuren (HX) als Hydroxy-tropylium-salze (LXXXIII) anzusehen sind¹⁾.

5. Rückverwandlung von Tropilidenen in Tropan-Derivate

Der Übergang eines Tropiliden-Derivates in ein Tropan-Derivat ist im Prinzip bereits in der ersten *Willstätterschen* Tropidin-Synthese vom Jahre 1901 verwirklicht^{3, 66)}, jedoch war dort zur Eingliederung der Stickstoff-Brücke in den Kohlenstoff-Siebenring eine langwierige Reaktionsfolge erforderlich gewesen. *C. Grundmann* und *G. Ottmann*⁶⁷⁾ konnten dagegen kürzlich zeigen, daß es bei bestimmter Substitution des Tropiliden-Rings gelingt, in einer einzigen Reaktionsstufe zum Tropan-Gerüst zu gelangen.

- ⁶⁴⁾ H. J. Dauben jun., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957].
⁶⁵⁾ A. W. Johnson u. M. Tišler, Chem. and Ind. 1954, 1427; A. W. Johnson, A. Langemann u. M. Tišler, J. chem. Soc. [London] 1955, 1622.
⁶⁶⁾ R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 267, 307 [1901]; Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 129 [1901].
⁶⁷⁾ C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 605, 24 [1957].

Die aus Norcaradien-carbonsäure (XXXIII) zugänglichen *Buchner-Säuren*, α - (LXXXIV), β - (XXXII) und γ -Cycloheptatrien-carbonsäure (LXXXV), bzw. deren Ester, addieren zwischen 120 °C und 150 °C Methylamin unter Bildung von Ekgonidin oder dessen Estern (XXIX). Die aus Ekgonidin (XXIX) durch *Hofmann-Abbau* zugängliche δ -Cycloheptatrien-carbonsäure (XXX) wird unter diesen Reaktionsbedingungen zunächst zur β -Säure (XXXII) isomerisiert.



An der Richtigkeit der Strukturzuordnung für die isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren^{22, 67)} sind allerdings durch *Doering*⁶¹⁾ und durch *K. Alder*⁶⁸⁾ schwerwiegende Bedenken geäußert worden. Nach *Alder*⁶⁸⁾ besteht zwar Übereinstimmung bezüglich der Konstitution der β - (XXXII) und γ -Säure (LXXXV), jedoch sollen die Formeln für die α - (LXXXIV) und δ -Säure (XXX) vertauscht werden. Nach *Doering*⁶¹⁾ sind überhaupt nur drei der vier möglichen Säuren bekannt, und die δ -Säure stellt ein Gemisch aus α - und β -Säure dar. Ferner zieht dieser Autor auch für die Cycloheptatrien-carbonsäuren die pseudoaromatische Tropiliden-Struktur (LXXV) vor.

Das Prinzip der von *Grundmann* und *Ottmann*⁶⁷⁾ gefundenen Amin-Addition wird von diesen Strukturproblemen natürlich nicht berührt. Es ist auch nicht ersichtlich, warum alle Säuren, wenn auch in verschiedener Ausbeute, das gleiche Tropan-Derivat liefern.

Eingegangen am 12. August 1958 [A 906]

- ⁶⁸⁾ K. Alder, H. Jungen u. K. Rust, ebenda 602, 94 [1957].

Neuere Ergebnisse der Calebassen-Curare-Forschung

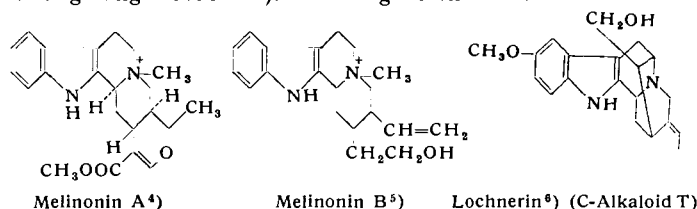
Von Prof. Dr. P. KARRER, Prof. Dr. HANS SCHMID, Dr. K. BERNAUER, Dr. F. BERLAGE und Dr. W. v. PHILIPSBORN
 Chemisches Institut der Universität Zürich

Auf Anregung der Schriftleitung der „Angewandten Chemie“ geben wir im folgenden eine kurze Übersicht über unsere letzten Arbeiten, welche sich mit der Konstitution der Calebassen-Curare- und Strychnos-Rinden-Alkaloide beschäftigen.

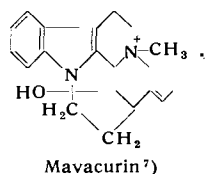
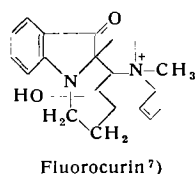
1955¹⁾ wurde in dieser Zeitschrift eine Zusammenfassung der damaligen Kenntnisse über dieses Gebiet veröffentlicht. Damals schien es noch, daß alle Calebassen-Curare-Alkaloide ca. 20 C- und 2 N-Atome in ihren Molekeln enthalten. Später aber ließ sich feststellen²⁾, daß die Calebassen-Curare-Alkaloide in zwei Gruppen aufgeteilt werden müssen: die Glieder der einen Gruppe enthalten tatsächlich 20 C- und 2 N-Atome (die Nor-Verbindungen natürlich 1 C weniger), diejenigen der zweiten Gruppe dagegen sind bimolekular, d. h. sie besitzen pro Molekel 40 C- und 4 N-Atome. Der Beweis für die Molekelgröße der letzteren ließ sich durch Darstellung von Verbindungen erbringen, die pro 40 C-Atome nur eine²⁾ oder drei³⁾ quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

- ¹⁾ P. Karrer u. H. Schmid, diese Ztschr. 67, 361 [1955].
²⁾ W. v. Philipsborn, H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 39, 913 [1956].
³⁾ K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 41, 26 [1958].

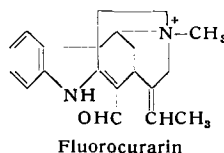
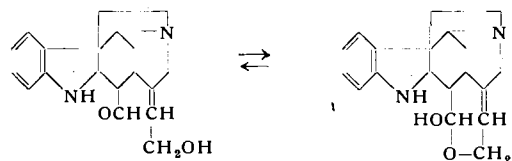
Von der Gruppe der C₂₀-Alkaloide konnten einige in ihrer Konstitution ganz oder teilweise aufgeklärt werden; mehrere erwiesen sich als Indol- bzw. Indolin-Derivate mit dem Kohlenstoffgerüst des β -Carbolins (im Fluorocurin durch Umlagerung modifiziert). Hierher gehören z. B.:



- ⁴⁾ E. Schlittler u. J. Hohl, ebenda 35, 29 [1952].
⁵⁾ C. Vamvacas, W. v. Philipsborn, E. Schlittler, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 40, 1793 [1957].
⁶⁾ W. Arnold, W. v. Philipsborn, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 40, 705 [1957]. — Auch das entspr. quartäre Methosalz wurde isoliert (ebenda, im Druck).

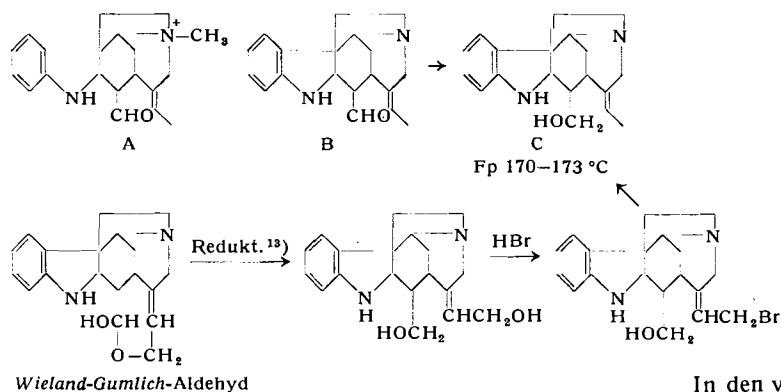


Neuerdings wurde aber ein C₂₀-Strychnos-Rinden-Alkaloid, das Caracurin VII⁸⁾ (aus *Str. toxifera*) als ein Indolin-alkaloid vom Strychnin-Typus erkannt; es erwies sich mit einem Abbauprodukt des Strychnins, dem sog. *Wieland-Gumlich-Aldehyd*, identisch⁹⁾, der in der Halbacetalform vorliegt.



Auch das Calebassen-Alkaloid Fluorocurarin ist ein Aldehyd, dem sehr wahrscheinlich vorstehende Struktur zukommt¹⁰⁾.

Diese und ähnliche Aldehyde stehen nun in nächster Beziehung zu gewissen Calebassen-Curare-Alkaloiden, die 40 C-Atome (und 4 N-Atome) in ihren Molekeln enthalten. So läßt sich C-Dihydrotoxiferin C₄₀H₄₆N₄²⁺ durch n-H₂SO₄ leicht in einen C₂₀-Aldehyd (Hemi-dihydrotoxiferin) aufspalten¹¹⁾, dem nachstehende Formel A zukommt, denn seine Norverbindung B konnte durch Reduktion in den Alkohol C übergeführt werden, der sich auch aus dem *Wieland-Gumlich-Aldehyd* auf dem skizzierten Weg gewinnen ließe¹²⁾:



⁷⁾ H. Bickel, H. Schmid u. P. Karrer, *Helv. chim. Acta* 38, 649 [1955].

⁸⁾ H. Asmis, H. Schmid u. P. Karrer, *ebenda* 37, 1983 [1954].

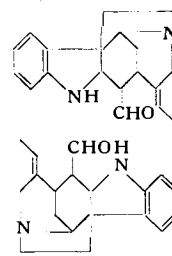
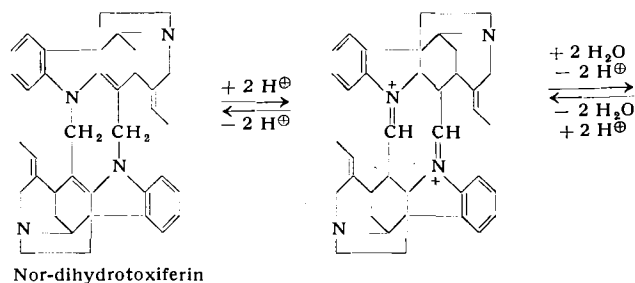
⁹⁾ K. Bernauer, S. R. Pavanaram, W. v. Philipsborn, H. Schmid u. P. Karrer, *ebenda* 41, 1405 [1958].

¹⁰⁾ W. v. Philipsborn, H. Meyer, H. Schmid u. P. Karrer, *ebenda* 41, 1257 [1958].

¹¹⁾ K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, *ebenda* 41, 1408 [1958].

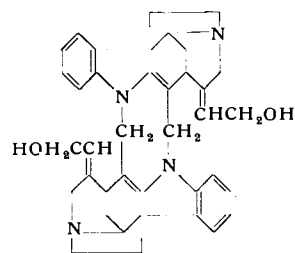
¹²⁾ K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, unveröffentl.

Durch Kondensation (z. B. in Essigsäure) gelingt es leicht, Hemi-dihydrotoxiferin wieder zu Dihydrotoxiferin und Hemi-nor-dihydrotoxiferin zu Nor-dihydrotoxiferin zu dimerisieren¹¹⁾. Die gegenseitige Umwandlung von Nor-dihydrotoxiferin und Nor-hemi-dihydrotoxiferin beruht sehr wahrscheinlich auf folgenden Reaktionen:



Demnach besteht die Dimerisierung in einer Art von Aminoacetal-Bildung zwischen zwei Aminoaldehydmolekeln und nachfolgender Anhydrierung.

Aus dem Alkaloid Caracurin Va, das selbst aus dem Strychnosrinden-Alkaloid Caracurin V durch sehr verd. Säure entsteht¹⁴⁾, bildet sich durch Einwirkung etwas stärkerer Säure in analoger Weise Caracurin VII, identisch mit dem *Wieland-Gumlich-Aldehyd*. Daher darf man dem Caracurin Va und dem mit ihm, wie wir nachweisen konnten, identischen, wichtigen Nor-toxiferin, folgende Formel zuerteilen:



Der *Wieland-Gumlich-Aldehyd* läßt sich unter geeigneten Bedingungen zum Caracurin-V dimerisieren und sein Methosalz zum C-Toxiferin-I.

In den vorstehenden Formeln sind die Konfigurationen der besprochenen Alkaloide, obwohl bekannt, nicht angegeben.

Eingegangen am 27. August 1958 [A 903]

¹³⁾ F. A. L. Anet u. Sir Robert Robinson, *J. chem. Soc. [London]* 1955, 2253.

¹⁴⁾ H. Asmis, E. Bächli, H. Schmid u. P. Karrer, *Helv. chim. Acta* 37, 1993 [1954].