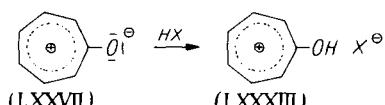
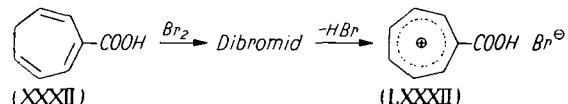


in Cycloheptatrienylium-bromid (LXXXI) über. Die Salze des Cycloheptatrienylums werden auch als Tropylium-Salze bezeichnet, während nach *Dauben*<sup>64)</sup> die Bezeichnung Tropenium-Salze vorzuziehen ist.



Ganz analog liefert  $\beta$ -Cycloheptatrien-carbonsäure (XXXII) Carboxy-tropylium-bromid (LXXXII)<sup>65</sup>), während die Salze des basischen Tropons (LXXVII) mit starken Säuren ( $HX$ ) als Hydroxy-tropylium-salze (LXXXIII) anzusehen sind<sup>1).</sup>

## **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<sup>3, 66</sup>), jedoch war dort zur Eingliederung der Stickstoff-Brücke in den Kohlenstoff-Siebenring eine langwierige Reaktionsfolge erforderlich gewesen. C. Grundmann und G. Ottmann<sup>67</sup>) konnten dagegen kürzlich zeigen, daß es bei bestimmter Substitution des Tropiliden-Rings gelingt, in einer einzigen Reaktionsstufe zum Tropan-Gerüst zu gelangen.

<sup>64</sup>) H. J. Dauben jun., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957].

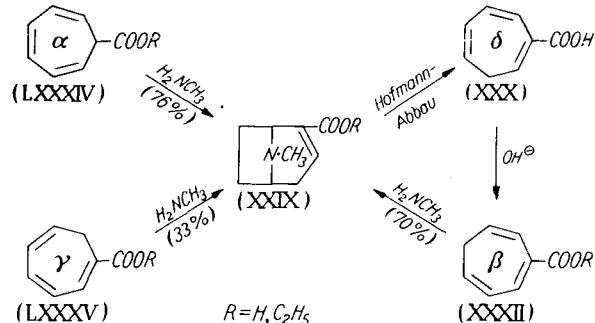
<sup>85)</sup> A. W. Johnson u. M. Tišler, Chem. and Ind. 1954, 1427; A. W. Johnson, A. Langemann u. M. Tišler, J. chem. Soc. [London] 1955, 1622.

<sup>66</sup>) R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. 317, 267, 307 [1901]; Ber.

<sup>67)</sup> C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 605, 24 [1957].

<sup>67)</sup> C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 605, 24 [1957].

Die aus Norcaradien-carbonsäure (XXXIII) zugänglichen *Buchner*-Säuren,  $\alpha$ - (LXXXIV),  $\beta$ - (XXXII) und  $\gamma$ -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  $\delta$ -Cycloheptatrien-carbonsäure (XXX) wird unter diesen Reaktionsbedingungen zunächst zur  $\beta$ -Säure (XXXII) isomerisiert.



An der Richtigkeit der Strukturzuordnung für die isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren<sup>22, 67)</sup> sind allerdings durch *Doering*<sup>61)</sup> und durch *K. Alder*<sup>68)</sup> schwerwiegende Bedenken geäußert worden. Nach *Alder*<sup>68)</sup> besteht zwar Übereinstimmung bezüglich der Konstitution der  $\beta$ - (XXXII) und  $\gamma$ -Säure (LXXXV), jedoch sollen die Formeln für die  $\alpha$ - (LXXXIX) und  $\delta$ -Säure (XXX) vertauscht werden. Nach *Doering*<sup>61)</sup> sind überhaupt nur drei der vier möglichen Säuren bekannt, und die  $\delta$ -Säure stellt ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure dar. Ferner zieht dieser Autor auch für die Cycloheptatrien-carbonsäuren die pseudoaromatische Tropiliden-Struktur (LXXV) vor.

Das Prinzip der von *Grundmann* und *Ottmann*<sup>67)</sup> 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]

<sup>68</sup>) K. Alder, H. Jungen u. K. Rust, ebenda 602, 94 [1957].

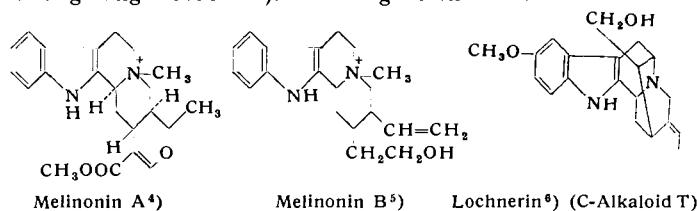
## **Neuere Ergebnisse der Calebassen-Curare-Forschung**

*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.

1955<sup>1)</sup>) 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 Molekülen enthalten. Später aber ließ sich feststellen<sup>2)</sup>), 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 Moleköl 40 C- und 4 N-Atome. Der Beweis für die Molekölgröße der letzteren ließ sich durch Darstellung von Verbindungen erbringen, die pro 40 C-Atome nur eine<sup>2)</sup> oder drei<sup>3)</sup> quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

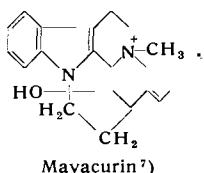
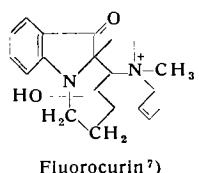
Von der Gruppe der C<sub>20</sub>-Alkaloide konnten einige in ihrer Konstitution ganz oder teilweise aufgeklärt werden; mehrere erwiesen sich als Indol- bzw. Indolin-Derivate mit dem Kohlenstoffgerüst des β-Carbolins (im Fluorocurin durch Umlagerung modifiziert). Hierher gehören z. B.:



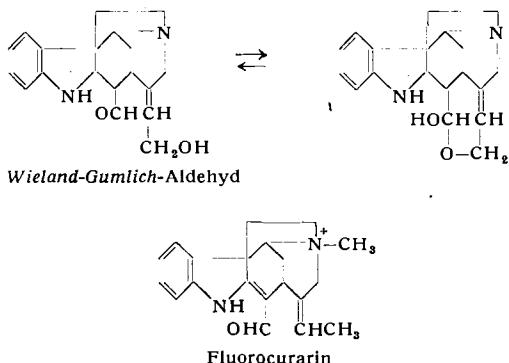
<sup>4)</sup> E. Schlittler u. J. Hohl, ebenda 35, 29 [1952].

<sup>5)</sup> C. Vamvacas, W. v. Philipsborn, E. Schlittler, H. Schmid u. P. Karrer, abenda 10, 1792 [1957].

<sup>6)</sup> W. Arnold, W. v. Philipsborn, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 40, 705 [1957]. — Auch das entspr. quartäre Methosalz wurde isoliert (ebenda, im Druck).

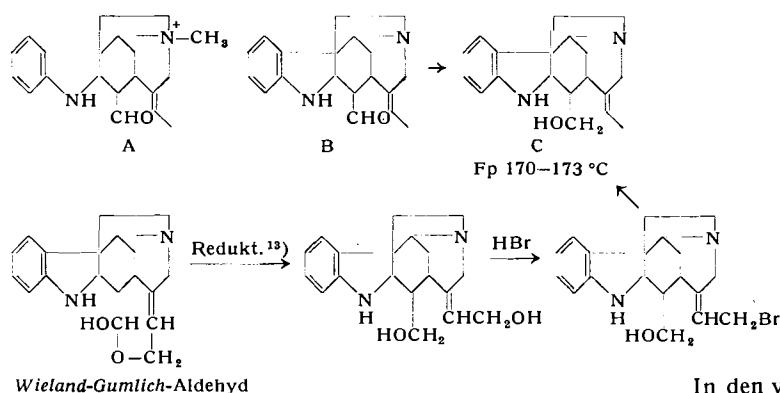


Neuerdings wurde aber ein C<sub>20</sub>-Strychnos-Rinden-Alkaloid, das Caracurin V<sup>11)</sup> (aus *Str. toxifera*) als ein Indolin-alkaloid vom Strychnin-Typus erkannt; es erwies sich mit einem Abbauprodukt des Strychnins, dem sog. *Wieland-Gumlich-Aldehyd*, identisch<sup>9)</sup>, der in der Halbacetalform vorliegt.

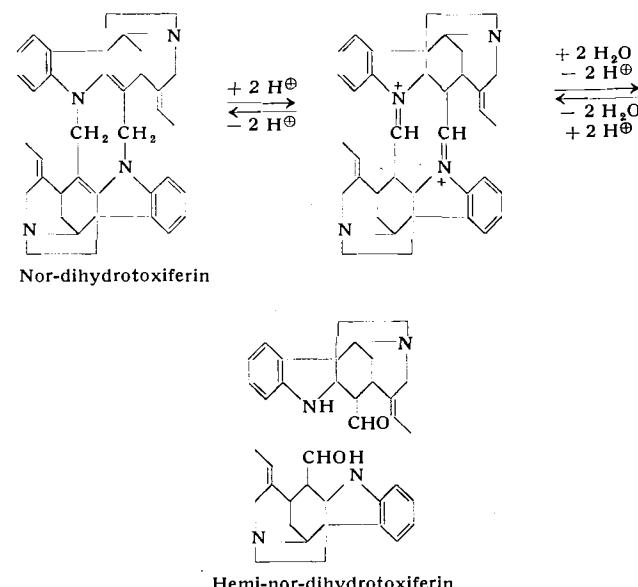


Auch das Calebassen-Alkaloid Fluorocurarin ist ein Aldehyd, dem sehr wahrscheinlich vorstehende Struktur zu kommt<sup>10)</sup>.

Diese und ähnliche Aldehyde stehen nun in nächster Beziehung zu gewissen Calebassen-Curare-Alkaloiden, die 40 C-Atome (und 4 N-Atome) in ihren Molekülen enthalten. So lässt sich C-Dihydrotoxiferin C<sub>40</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup> durch n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leicht in einen C<sub>20</sub>-Aldehyd (Hemi-dihydrotoxiferin) aufspalten<sup>11)</sup>, 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 ließ<sup>12)</sup>:

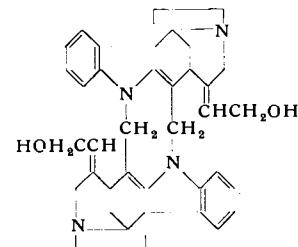


Durch Kondensation (z. B. in Essigsäure) gelingt es leicht, Hemi-dihydrotoxiferin wieder zu Dihydrotoxiferin und Hemi-nor-dihydrotoxiferin zu Nor-dihydrotoxiferin zu dimerisieren<sup>11)</sup>. Die gegenseitige Umwandlung von Nor-dihydrotoxiferin und Nor-hemi-dihydrotoxiferin beruht sehr wahrscheinlich auf folgenden Reaktionen:



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

Aus dem Alkaloid Caracurin Va, das selbst aus dem Strychnosrinden-Alkaloid Caracurin V durch sehr verd. Säure entsteht<sup>14)</sup>, 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 Alkalioide, obwohl bekannt, nicht angegeben.

Eingegangen am 27. August 1958 [A 903]

<sup>7)</sup> H. Bickel, H. Schmid u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 38, 649 [1955].

<sup>8)</sup> H. Asmis, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 37, 1983 [1954].

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

<sup>10)</sup> W. v. Philipsborn, H. Meyer, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 41, 1257 [1958].

<sup>11)</sup> K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, ebenda 41, 1408 [1958].

<sup>12)</sup> K. Bernauer, H. Schmid u. P. Karrer, unveröffentl.

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

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