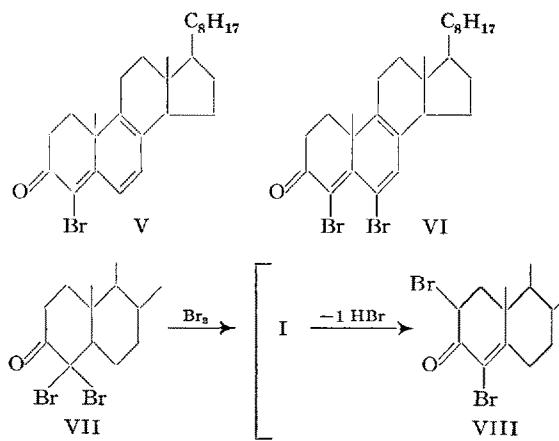


eines $\Delta^{1,4,4}$ -Brom-cholestadienons, sondern zeigte zwei Maxima (vgl. die untenstehende kleine Tabelle) und eine starke Absorption unterhalb $230 \text{ m}\mu$.

Ein gleiches Spektrum hatten seinerzeit BUTENANDT und Mitarbeiter¹ für Körper mit der wahrscheinlichen Konstitution V oder VI gefunden:



Die Daten der drei Spektren seien hier nochmals zusammenge stellt:

4-Brom-Cholestatrien-4,6,8-on-3	λ_{max} 298 m μ	λ_{max} 267 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 10 200	ϵ 12 200	$\epsilon > 12 000$
4,6-Dibrom-cholestatrien-4,6,8-on-3	λ_{max} 297 m μ	λ_{max} 267 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 9 300	ϵ 12 200	$\epsilon > 12 000$
Produkt aus «Tribrom-koprostanon»	λ_{max} 302 m μ	λ_{max} 268 m μ	$\lambda_{max} < 230 \text{ m}\mu$
	ϵ 9 900	ϵ 11 700	$\epsilon > 12 000$

Für das Spektrum ist es nicht entscheidend, daß das Abspaltungsprodukt neben Monobromid noch Dibromid enthielt, da Monobrom- und Dibrom-trien das gleiche Spektrum aufweisen.

Wir untersuchten daraufhin das «Tribrom-koprostanon» und stellten fest, daß es selbst ungesättigt ist, wie das UV-Spektrum eindeutig beweist. Das Maximum liegt bei $270 \text{ m}\mu$, ϵ 11 300. Die Analyse ergab:

gef.: C 52,17 H 6,64 Br 38,70

ber.: Tribrom-koprostanon $C_{27}H_{41}OBr_3$ C 52,18 H 6,65 Br 38,59

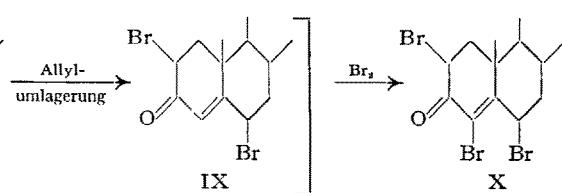
ber.: Tribrom-koprostanen-on $C_{27}H_{39}OBr_3$ C 52,34 H 6,35 Br 38,71

Das Produkt ist nicht identisch mit dem bei 182° schmelzenden 4,6,6-Tribrom-cholestenen-3¹; der Misch-

schmelzpunkt ergab eine starke Depression (145–155°).

Da dieses ungesättigte Tribrom-koprostanon für unsere Zwecke nicht geeignet war, wurde seine Konstitution nicht restlos abgeklärt. Auf Grund unserer Beobachtungen möchten wir aber die Formel X diskutieren; es handelt sich sehr wahrscheinlich um das $\Delta^{4,5-2,4,6}$ -Tribrom-cholestonen.

Der Reaktionsverlauf wäre somit folgender. Aus dem 4,4-Dibrom-koprostanon VII entsteht zunächst das gesättigte 2,4-Tribromid I, das 1 HBr abspaltet zum 2,4-Dibromid unter Ausbildung der Cholestenonanordnung (VIII). Damit nimmt die weitere Bromierung den vom Cholestenon her bekannten Verlauf¹, indem durch Allylumlagerung zunächst das 2,6-Dibromid entsteht (IX), welches schließlich zum 2,4,6-Tribrom-cholestonen bromiert wird (X).



Wir halten in dieser Konstitutionsformel lediglich die 2-Stellung des einen Bromatoms für unsicher, da bei der langen Bromierungsdauer auch mit einer Substitution tertären Wasserstoffs außerhalb des Bereichs der Ketogruppe gerechnet werden kann.

Das Spektrum des Abspaltungsproduktes kann nur durch weitgehende Bromwanderung bzw. Doppelbindungsverlagerung bei der Collidinbehandlung erklärt werden.

H. H. INHOFFEN und G. STOECK

Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig, den 7. Mai 1948.

Summary

In the literature has been described that the further bromination of 4,4-dibromo-koprostanon results in the formation of a 2,4,4-tribromo-koprostanon. In this paper it is shown that the tribromo-compound obtained from koprostanon is a 2,4,6-tribromo-cholestene.

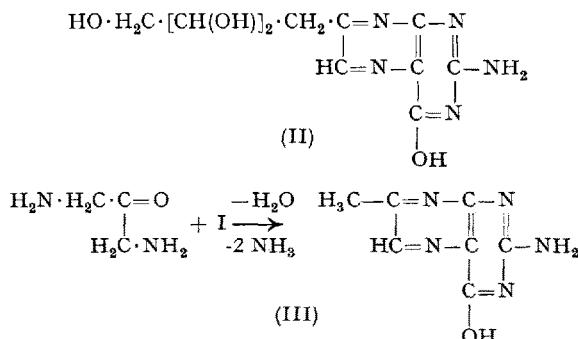
¹ H. H. INHOFFEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 2141 (1936).

Kondensationsprodukte von Oxyketonen und Aminoketonen mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin

Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation von p-Tolyl-d-isoglukosamin $H_3C(p)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot [CH(OH)]_3\cdot CH_2OH$ mit 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin (I) das 2-Amino-6-oxy-9(2',3',4'-trioxy[d-erythro]butyl)-

¹ A. BUTENANDT, G. SCHRAMM und H. KUDSUS, Liebigs Ann. Ch. 31, 176 (1937). – W. BARKOW, Dissertation (Danzig 1939).

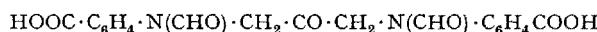
pteridin (II) entsteht¹, während eine Tetraoxybutylverbindung erwartet wurde.



Die unter Abspaltung von p-Toluidin sich bildende Dihydropteridinverbindung erleidet eine intramolekulare Wasserabspaltung mit der OH-Gruppe am C₄-Atom der Seitenkette unter Aromatisierung zu II. Aus o-Phenyldiamin und p-Tolyl-*d*-isoglicosamin entstand jedoch nur das *d*-*arabo*-Tetraoxybutyl-chinoxalin. Aus Dioxyaceton (als Diacetat verwendet) und I wurde ein 2-Amino-6-oxy-8-oder-9-methyl-pteridin erhalten¹, was im Gegensatz zu den Angaben von P. KARRER² steht, wonach eine Oxymethylverbindung gefaßt wurde. Die bei dieser Kondensation ebenfalls zunächst sich bildende Dihydroverbindung spaltet intramolekular Wasser ab zum Methylprodukt. Daß eine Methylverbindung vorlag, ergab sich außer aus der Analyse³ (Ber. C 47,46; H 3,96; N 39,55. Gef. C 47,16; H 3,95; N 39,19) insbesondere aus einer C-Methylbestimmung nach KUHN-ROTH, wobei 0,68 Mol Essigsäure gefunden wurden. Das zum Vergleich der C-Methylbestimmung unterworfenen 2-Amino-6-oxy-9-methyl-pteridin (aus Methylglyoxal und I) ergab 0,65 Mol Essigsäure.

P. KARRER und R. SCHWYZER² geben ferner an, daß aus Diaminoacetondichlorhydrat und I ein Oxymethyl-pteridin sich bilde. Wir haben diese Kondensation unter den von KARRER angegebenen Bedingungen wiederholt. Es war eine Methylverbindung entstanden (Gef. C 47,71; H 4,08; N 39,54; Essigsäure 0,60 Mol), und zwar das 2-Amino-6-oxy-9-methyl-pteridin (III), wie ein Abbau mit NaOH bei 170° zur 2-Amino-6-methyl-pyrazin-3-carbonsäure (Smp. 212²⁴) ergab. Bei der Kondensation von Diaminoaceton mit I spaltet die sich zunächst bildende Dihydroverbindung intramolekular NH₃ ab, wobei das Methylprodukt entsteht.

Aus Aceton-1,3-di (p-formylaminobenzoësäure)



und I wurde in stark saurer Lösung ebenfalls ein 2-Amino-6-oxy-8-oder9-methyl-pteridin erhalten. In diesem Falle werden 2 Moleküle p-Aminobenzoësäure neben 2 Mol Ameisensäure abgespalten.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich, daß bei der Herstellung von Pterinen dann eine Aromatisierung durch intramolekulare H_2O , NH_3 oder p-Aminobenzoesäureabspaltung stattfindet, wenn am C₆-Atom der

¹ F. WEYGAND, A. WACKER und V. SCHMIED-KOWARZIK, Chem. Ber., im Druck.

² P. KARRER, R. SCHWYZER, B. ERDEN und A. SIEGWART, Helv. chim. acta **30**, 1031 (1947). — P. KARRER und R. SCHWYZER, Helv. chim. acta **31**, 777 (1948).

³ Die meisten Pterine sind sehr hygroskopisch und schwer verbrennbar.

⁴ J. WEIJLARD, M. TISHLER und A. E. ERICKSON, J. Am. Chem. Soc. 67, 802 (1945).

Seitenkette eine OH-, NH₂- oder -NH-C₆H₄-COOH-Gruppe sitzt und zunächst bei der Kondensation einer Dihydroverbindung zu erwarten ist. In kleinem Umfange erscheint daneben auch eine Dehydrierung auf andere Weise möglich, denn sonst könnte bei der Kondensation von p-Aminobenzoyl-*l*-glutaminsäure bzw. p-Aminobenzoësäure mit Dibromacrolein und I nicht Folinsäure bzw. Pteryolsäure entstehen¹, und P. KARRER hätte aus seinem «Oxymethyl»-produkt (aus Dioxy-aceton) durch Kondensation mit p-Aminobenzoyl-*l*-glutaminsäure nicht Folinsäure (Formyl-folinsäure?) erhalten können. Es ist möglich, daß die Kondensations-temperatur eine Rolle spielt in bezug auf das Ausmaß der intramolekularen Dehydrierung oder der Dehydrierung auf andere Weise.

Auch für die Deutung des unerklärten Auftretens von 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin neben 2-Amino-6-oxy-pteridin-carbonsäure-8 bei der Einwirkung von Alkali und Luft auf Fermentation-*L.-casei*-Faktor², der mit schwefliger Säure hydrolysiert worden war, sind die vorliegend beschriebenen Beobachtungen von Wichtigkeit. Wenn man annimmt, daß bei der Hydrolyse zunächst eine Wasserstoffverschiebung in den Pyrazinkern eintritt, so muß die Hydrolyse der SCHIFFSchen Base einen Dihydro-pterinaldehyd liefern. Dieser erleidet bei der CANNIZZAROSchen Reaktion eine Dismutation in eine Dihydrocarbonsäure, die durch Sauerstoff zur 2-Amino-6-oxy-pteridincarbonsäure-8 dehydriert wird. Gleichzeitig muß sich aber eine Dihydrooxymethylverbindung bilden, die sich durch eine intramolekulare Wasserabspaltung zum 2-Amino-6-oxy-8-methyl-pteridin aromatisiert.

F. WEYGAND, A. WACKER und V. SCHMIED-KOWARZIK

Chemisches Institut der Universität Heidelberg, den
23. Juli 1948.

Summary

By condensing 2:4:5-triamino-6-hydroxy-pyrimidine with dihydroxyacetone (diacetate), diaminoacetone or acetone-1,3-di(p-formylaminobenzoic acid) not the expected 8- or 9-oxyethyl resp. -aminomethyl-pteridines but 8- or 9-methyl-pteridines were obtained. With p-tolyl-d-isoglucomamine not a tetrahydroxybutyl-pteridine but a trihydroxybutyl-pteridine was formed. For an explanation of these results it is supposed that from the dihydro-pteridines formed at first by intramolecular splitting off of H_2O or $R \cdot NH_2$ aromatization takes place.

¹ C. W. WALLER et al. J. Am. Chem. Soc. 70, 19 (1948).

² B. L. HUTCHINGS, E. L. R. STOKSTAD, J. H. MOWAT, J. H. BOOTHE, C. W. WANNER, R. B. ANGIER, J. SEMB und J. SUBBAKOW, et al., J. Am. Chem. Soc. 70, 10 (1948).

The Constitution of Aspidospermine

Aspidospermine is a crystalline alkaloid occurring in the bark of *Aspidosperma quebracho blanco*¹ and in the leaves of *Vallesia glabra*² and *V. dichotoma*³; it has the molecular formula $C_{22}H_{30}O_4N_1$ ¹, and contains one

¹ G. FRAUDE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2189 (1878). — O. HESSE, Annalen **211**, 249 (1882).

² M. HARTMANN and E. SCHLITTLER, *Helv. chim. acta* 22, 547 (1939).

³ V. DEULOFEU, J. DE LANGHE, R. LABRIOLA, and V. CÁRCAMO, J. Chem. Soc., 1051 (1940).