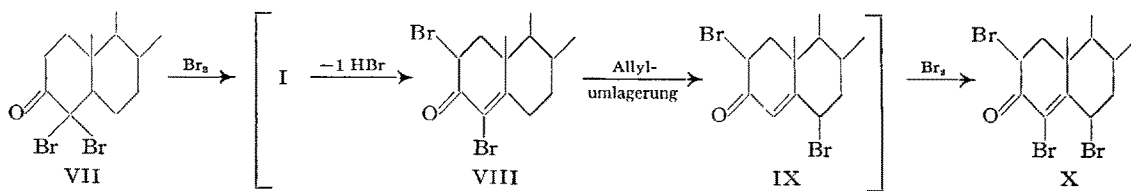
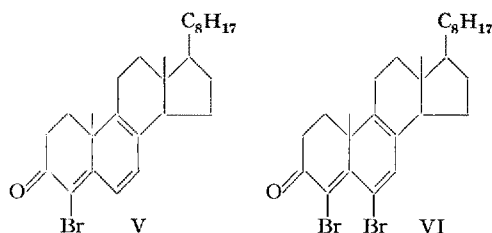


eines $\Delta^1,4$ -Brom-cholestadienons, sondern zeigte zwei Maxima (vgl. die untenstehende kleine Tabelle) und eine starke Absorption unterhalb 230 m μ .

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 zusammengestellt:

4-Brom- Cholestatrien- 4,6,8-on-3	λ_{max} 298 m μ	λ_{max} 267 m μ	$\lambda_{max} < 230$ m μ
	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	$\lambda_{max} < 230$ m μ
	ϵ 9 300	ϵ 12 200	$\epsilon > 12 000$
Produkt aus «Tribrom- koprostanon»	λ_{max} 302 m μ	λ_{max} 268 m μ	$\lambda_{max} < 230$ m μ
	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 m μ , 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-koprostadien-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-cholestenon-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-cholestenon.

Der Reaktionsverlauf wäre somit folgender. Aus dem 4,4-Dibrom-koprostanon VII entsteht zunächst das gesättigte 2,4,4-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-cholestenon 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 tertiären Wasserstoffs außerhalb des Bereichs der Ketogruppe gerechnet werden kann.

Das Spektrum des Abspaltungsproduktes kann nur durch weitgehende Bromwanderung bzw. Doppelbin-
dungsverlagerung 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-cholestenon.

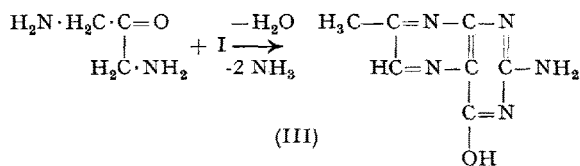
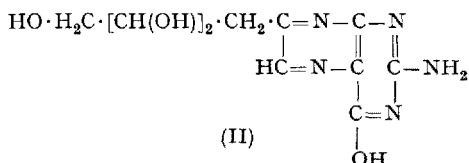
¹ H. H. INHOFFEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 2141 (1936).

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

Es wurde gefunden, daß bei der Kondensation von p-Tolyl-d-isoglucosamin $H_3C(p) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2OH$ 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).

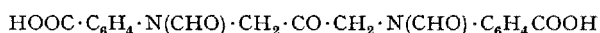
pteridin (II) entsteht¹, während eine Tetraoxybutylverbindung erwartet wurde.



Die unter Abspaltung von p-Toluidin sich bildende Dihydropteridinverbindung erleidet eine intramolekulare Wasserabspaltung mit der OH-Gruppe am C₁-Atom der Seitenkette unter Aromatisierung zu II. Aus o-Phenylendiamin und p-Tolyl-d-isoglucosamin 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 Diaminoacetonchlorhydrat und I ein Oxymethylpteridin 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. 212°⁴) 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-formylaminobenzoessäure)



und I wurde in stark saurer Lösung ebenfalls ein 2-Amino-6-oxy-8-oder-9-methyl-pteridin erhalten. In diesem Falle werden 2 Moleküle p-Aminobenzoessäure neben 2 Mol Ameisensäure abgespalten.

Aus all diesen Versuchen ergibt sich, daß bei der Herstellung von Pterinen dann eine Aromatisierung durch intramolekulare H₂O-, NH₃- oder p-Aminobenzoessäureabspaltung stattfindet, wenn am C₁-Atom der

Seitenkette eine OH-, NH₂- oder -NH·C₆H₄·COOH-Gruppe sitzt und zunächst bei der Kondensation eine 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-Aminobenzoessäure mit Dibromacrolein und I nicht Folinsäure bzw. Pteroylsäure entstehen¹, und P. KARRER hätte aus seinem «Oxymethyl»-produkt (aus Dioxyaceton) durch Kondensation mit p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure nicht Folinsäure (Formyl-folinsäure?) erhalten können. Es ist möglich, daß die Kondensationstemperatur 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 schweflicher 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-oxymethyl resp. -aminomethyl-pteridines but 8- or 9-methyl-pteridines were obtained. With p-tolyl-d-isoglucosamine 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 H₂O or R·NH₂ 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. BOOTH, C. W. WANNER, R. B. ANGIER, J. SEMB und J. SUBBAKOW, et al. J. Am. Chem. Soc. 70, 10 (1948).

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).

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 C₂₂H₃₀O₂N₂⁴, and contains one

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

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

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