

verdanke ich folgende briefliche Mitteilung: «Über die zeitweise Nässe, besonders der russischen Schwarzerde, möchte ich ein paar Worte schreiben. Für die russischen Tschernoseme ist charakteristisch, dass sie eine lange Periode während des Jahres biologisch untätig sind, vor allem durch den Bodenfrost im langen, bis 6 Monate und länger andauernden Winter. Zweimal im Jahre sind diese Böden kurze Zeit (u.a. weniger als 4 Wochen) im Herbst und Frühjahr extrem durchfeuchtet.»

Aus diesen Tatsachen geht einwandfrei hervor, dass der Tschernosem zeitweise nass ist und die Hydrologie seine Bildung beeinflusst. Er gehört also auch zu den Hydrosolen. Wie der Chemismus zeigt, gehört er aber ebenfalls zu den Litosolen über basenreichen Muttergesteinen, er ist also ein Hydrolitosol und kann daher unmöglich ein Klimabodentyp sein.

P. SCHAUFELBERGER

Bodenkunde-Institut des Kolumbianischen Kaffeebauern-Verbandes, Chinchind, den 15. Juni 1953.

Summary

Apart from climate, there is also a mother stone rich in bases which is involved in the formation of *chernozem*, so that this hydrolitosol cannot possibly be a climate soil type.

In Columbia, under conditions of normal drainage and rain factors between 60 and 100, the humus soil formed is enriched with alkalis and calcium in the soil. Under the same rain factors in U.S.A., Cyprus, Hungary, and Switzerland, soils are found with the same chemistry. This humus soil is apparently the climate soil type for semi-humid climates.

Über eine neue Herstellung aromatisch substituierter Reduktone

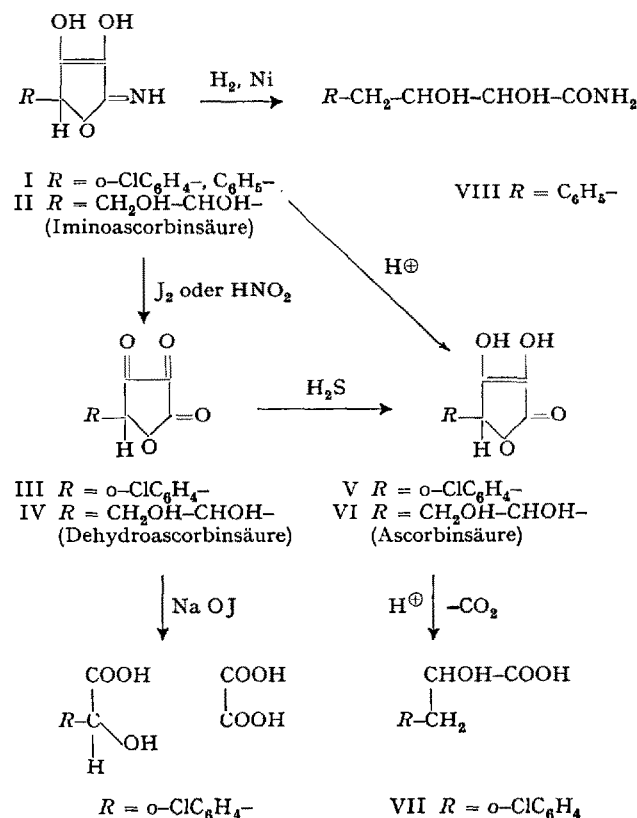
Vor einigen Jahren beobachtete der eine von uns (H.D.), dass Benzaldehyd, Glyoxalbisulfit und Cyanid in wässrig-alkalischem Milieu, am besten in Gegenwart eines Lösungsvermittlers, wie Dioxan, bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden eine schwerlösliche farblose Verbindung liefern, die aus je einem Mol Benzaldehyd, Glyoxal und HCN zusammengesetzt ist. Analoge Verbindungen entstehen aus anderen aromatischen oder heterocyclisch-aromatischen Aldehyden, zum Beispiel Chlorbenzaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, Naphthaldehyd, Terephthalaldehyd, Furfural oder Pyridinaldehyd; die Ausbeuten liegen bei sorgfältiger Wahl der Reaktionsbedingungen zwischen 80 und 95%.

Die Strukturaufklärung wurde am Produkt aus o-Chlorbenzaldehyd durchgeführt und ergab die Formel I ($R = o\text{-ClC}_6\text{H}_4$) eines 4-Phenyl-2-oxytetronimids. Der Fünfring in I ist der gleiche wie in der Iminoascorbinsäure (II), dem Zwischenprodukt bei der Synthese der Ascorbinsäure nach der Oson-Blausäure-Methode¹. In Übereinstimmung damit zeigt I das starke Reduktionsvermögen eines Reduktions, zum Beispiel gegen Jod in saurer Lösung, gegen AgNO_3 und gegen TILLMANS' Reagens (Dichlorphenol-indophenol); dieses ist der stabilen Endiolgruppierung -C(OH)=C(OH)-C=NH zu-

zuschreiben. Bei der Oxydation mit 1 Mol wässriger Jodlösung wird die Endiolgruppe oxydiert, während gleichzeitig die Iminogruppe als Ammoniak hydrolytisch abgespalten wird. Das entstandene 4-Phenyl-2,3-diketo-4-oxybuttersäurelacton (III) entspricht der auf analogem Wege erhältlichen Dehydroascorbinsäure (IV); III entsteht aus I auch durch Einwirkung von salpetriger Säure, wobei die Iminogruppe quantitativ als N_2 abgespalten wird. III lässt sich durch H_2S in ein stark reduzierendes Endiol, die 4-o-Chlorphenyl-2-oxytetronsäure (V), zurückverwandeln, die in ihrem Ringsystem der Ascorbinsäure (VI) entspricht. V entsteht auch aus I durch saure Verseifung, doch schliesst sich an diese Reaktion leicht eine Decarboxylierung an, bei der o-Chlorphenyl-milchsäure (VII) entsteht.

Die Dehydroverbindung III verbraucht in alkalischem Milieu ein weiteres Mol Jod und wird dabei in o-Chlormandelsäure und Oxalsäure gespalten; diese Produkte beweisen den Bau des C-Gerüsts von I.

Im Gegensatz zur Iminoascorbinsäure (II) sind die Verbindungen vom Typus I ohne Schwierigkeit katalytisch zu hydrieren. Dabei entsteht zum Beispiel aus 4-Phenyl-oxytetronimid (I; $R = \text{Phenyl}$) unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in guter Ausbeute das Amid der γ -Phenyl- α , β -dioxy-buttersäure (VIII).



Die mit anderen Aldehyden entstehenden Reduktone besitzen analogen Bau (I, $R = \text{Phenyl}$, Nitrophenyl, Methoxyphenyl, Methylendioxyphenyl, Naphthyl, Furyl, Pyridyl) und ähnliche Eigenschaften; im Terephthalaldehyd reagieren beide Aldehydgruppen unter Ausbildung von zwei Reduktonringen. – Verwendet man statt der molaren Mengen der Komponenten die doppelte Menge an aromatischem Aldehyd, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen schwer lösliche Reduktone, die aus 2 Aldehyd, 1 Glyoxal und 1 HCN zusammen-

¹ T. REICHSTEIN, A. GRÜSSNER und R. OPPENAUER, *Helv. chim. Acta* 16, 561 (1933). – W. N. HAWORTH und E. L. HIRST, *J. Soc. chem. Ind.* 52, 645 (1933).

gesetzt sind und in denen Sechsringe angenommen werden; hierüber soll später berichtet werden.

H. DAHN, J. S. LAWENDEL,
E. F. HOEGGER, R. FISCHER und
E. SCHENKER

*Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel, den
2. April 1954.*

Summary

Equimolecular amounts of an aromatic or hetero-cyclic aldehyde, glyoxal and cyanideion combine in slightly alkaline aqueous solution to give 4-aryl-2-hydroxy-tetronimides (I). These are cyclic reductones comparable to imino-ascorbic acid. Oxidation yields dehydro compounds (III) (4-aryl-2,3-dioxo-4-hydroxy-butyric acid lactones); hydrolysis gives 4-aryl-2-hydroxy-tetronic acids (V) which are easily decarboxylated to β -aryl-lactic acids (VII). On hydrogenation, the compounds I are converted to γ -aryl- α , β -dihydroxy-butyramides.

Serpine – a New Isomeride of Yohimbine Isolated from *Rauwolfia serpentina* Benth.

Isolation of more than a dozen of alkaloids from the roots of *Rauwolfia serpentina* Benth. have already been reported by various workers¹ including the present authors as shown in the Table:

¹ See notes 1–13 of the Table.

Another new alkaloid, serpine, has been isolated from the same plant material. Its isolation, properties, spectral analyses (ultraviolet and infrared), chemical constitution and pharmacology are discussed in the present publication.

The alkaloid, serpine, has been isolated from an alcoholic extract of the roots of *Rauwolfia serpentina* Benth. of Cochin variety in which ajmaline is entirely absent. Serpine (yield, 0.02% calculated on the weight of the dry roots) is a weak base, crystallises from ethylacetate in fine needles, m.p. 213°, and is highly soluble in all organic solvents. It is optically active and dextrorotatory, $[\alpha]_D^{20} = +70.1^\circ$ (in pyridine). The analytical data of the base is in conformity with the molecular formula $C_{21}H_{26}O_3N_2$ (Calculated for $C_{21}H_{26}O_3N_2$: C, 71.19; H, 7.34, N, 7.91; OCH_3 , 8.76. Found: C, 71.10, 71.55; H, 7.54, 7.40; N, 7.95, 7.7; OCH_3 , 8.76, 8.74%). The base is free from methylene-di-oxy, $>NCH_3$ or $>C \cdot CH_3$ groups. With concentrated sulphuric acid and with some other alkaloidal reagents serpine gives color reactions characteristic for those of tetrahydro- β -carbolines and Yohimbine², $C_{21}H_{26}O_3N_2$.

The ultraviolet absorption spectrum of serpine resembles that of yohimbine and rauwolscine¹. It shows the absorption maxima at 227, 283, 290 m μ and minima at 248, and 288 m μ respectively. The I.R.-absorption spectrum of the base studied in Nujol mull with PERKIN-ELMER spectrophotometer shows sharp bands at 2.75 μ for

¹ ZECHMEISTER's Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe 10, 390 (1953).

Names	M.P	Mol. formulae	Names	M.P.	Mol. formulae
Ajmaline ¹	159–160°	$C_{20}H_{26}O_3N_2$	Rauwolfinine ⁵	235–236°	$C_{19}H_{26}N_2O_2$
Ajmalinine ²	180–181°	$C_{20}H_{26}O_3N_2$	Serpine ⁶	315°	—
Ajmalicine	250–252°	—	Reserpine ⁷	263–265°	$C_{33}H_{40}O_9N_2$
Serpentine ^{3, 13}	157–158°	$C_{21}H_{26}O_3N_2$	Sarpagine ⁸	>320°	$C_{19}H_{22}N_2O_2$
Serpentinine ²	263–265°	$C_{20}H_{20}O_5N_2$	Raupine ⁹	325°	$C_{20}H_{26}O_3N_2$
A new alkaloid ²	220°	—	*Reserpine ^{10, 11, 13}	238–239°	$C_{22}H_{26}N_2O_4$
An amphoteric alkaloid	234°	—	A new alkaloid ¹¹	247–248°	$C_{21}H_{25}N_2O_3$
Neoajmaline	205–207°	$C_{20}H_{26}O_2N_2$	Rauhimbine ¹²	—	$C_{21}H_{26}N_2O_3$
Isoajmaline ⁴	264–266°	$C_{20}H_{26}O_2N_2$	Isorauhimbine ¹²	—	$C_{21}H_{26}N_2O_3$
			*Yohimbine	234°	$C_{21}H_{26}O_3N_2$
			*Alloyohimbine	(B-H ₂ O) 135–136°	$C_{21}H_{26}O_3N_2$
			**Raubasine	—	—
			γ -Yohimbine ¹³	258–259°	$C_{21}H_{24}O_3N_2$

¹ S. S. SIDDIQUI and R. H. SIDDIQUI, J. Ind. Chem. Soc. 8, 667 (1931); 9, 539 (1932); 12, 37 (1935). – L. VAN ITALLIE and A. J. STEENHAUER, Arch. Pharm. 270, 311 (1932). – D. MUKHERJI, E. SCHLITTLER, and R. ROBINSON, Exper. 5, 215 (1949). – A. CHATTERJEE and S. BOSE, Exper. 9, 254 (1953); J. Ind. Chem. Soc. 31, 17 (1954).

² S. S. SIDDIQUI and R. H. SIDDIQUI, J. Ind. Chem. Soc. 8, 667 (1931); 9, 539 (1932); 12, 37 (1935).

³ S. S. SIDDIQUI and R. H. SIDDIQUI, J. Ind. Chem. Soc. 8, 667 (1931); 9, 539 (1932); 12, 37 (1935). – L. VAN ITALLIE and A. J. STEENHAUER, Arch. Pharm. 270, 311 (1932). – E. SCHLITTLER and H. SCHWARZ, Helv. chim. Acta 33, 1463 (1950). – F. BADER and H. SCHWARZ, Helv. chim. Acta 35, 1594 (1952).

⁴ L. VAN ITALLIE and A. J. STEENHAUER, Arch. Pharm. 270, 311 (1932). – S. S. SIDDIQUI, J. Ind. Chem. Soc. 16, 421 (1939).

⁵ S. BOSE, Science and Culture 18, 98 (1952); J. Ind. Chem. Soc. 31, 47 (1954).

⁶ S. BOSE (in press).

⁷ J. M. MÜLLER, E. SCHLITTLER, and H. J. BEIN, Exper. 8, 338 (1952). – A. FÜRLENMEIER, R. LUCAS, H. B. MACPHILLAMY, J. M. MÜLLER, and E. SCHLITTLER, Exper. 9, 331 (1953). – L. DORFMAN, C. F. HUEBNER, H. B. MACPHILLAMY, E. SCHLITTLER, and A. F. ST. ANDRE, Exper. 9, 368 (1953). – N. NEUSS, H. E. BOAZ, and J.

W. FORBES, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4870 (1953). – M. W. KLOHS, M. D. DRAFER, F. KELLER, and F. G. PETRACEK, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4867 (1953); Reserpine has also been isolated from *Rauwolfia heterophylla*: C. DJERASSI, M. GORMAN, and A. L. NUSSBAUM, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5446 (1953). – L. DORFMAN *et al.*, Helv. chim. Acta 37, 59 (1954).

⁸ A. STOLL and A. HOFMANN, Helv. chim. Acta 36, 1143 (1953).

⁹ K. BODENDORF and H. EDNER, Naturwiss. 40, 342 (1953).

¹⁰ E. SCHLITTLER, H. SANER, and J. M. MÜLLER, Exper. 10, 133 (1954).

¹¹ A. POPELAK, H. SPINGLER, and F. FAISER, Naturwiss. 40, 625 (1953).

¹² A. HOFMANN, Helv. chim. Acta 37, 314 (1954).

¹³ J. L. WEISBORN, M. MOORE, and P. A. DIASSI, Chem. and Ind. (London), 375 (1954) (Added in the proof).

* In a discussion on Rauwolfia alkaloids at the Forty-First Session of the Indian Science Congress at Hyderabad on January 7, 1954, Dr. E. SCHLITTLER of Ciba Pharmaceutical Products, Inc., New Jersey, U.S.A., informed us about the presence of these three alkaloids in *R. serpentina* isolated by his research collaborators.

** Isolation of this alkaloid has been reported to us by Dr. G. HAACK, C. F. Boehringer und Söhne, GmbH., Mannheim-Waldhof, Germany, in a private communication.