

weiße Niederschlag wurde mit heißem Cyclohexan ausgezogen. Aus der eingeeengten Lösung erhielt man Kristalle vom Schmp. 112°, die mit dem Hydrierungsprodukt des 2.5-Diphenyl-oxazols(IV) identisch sind.

3.) *N*-[2-Oxy-2-phenyl-äthyl]-benzylamin (VI; R=H): 12 g Benzaldehyd-cyanhydrin werden in 50 ccm Wasser unter Rühren und Eiskühlung mit 250 g Natrium-amalgam und wenig Essigsäure reduziert. Die Lösung wird darauf eingeeengt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit festem Kaliumhydroxyd fällt aus der äther. Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Salz des Aminoalkohols VI (R=H) aus, das nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von wenig Alkohol und viel Äther den Schmp. 210° besitzt¹⁴⁾; Ausb. 3.5 g (22% d.Th.).

3.5 g 2-Oxy-2-phenyl-äthylamin-hydrochlorid, 2.4 g Benzaldehyd und 0.8 g Natronlauge werden in 150 ccm Alkohol mit 10 g Pt/BaSO₄ (1 g Pt) Katalysator bei 3 atü hydriert. Nach Aufarbeitung erhält man aus Alkohol + Wasser weiße Kristalle vom Schmp. 102°; Ausb. 3.2 g (72% d.Th.). Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Reduktionsprodukt des 2.5-Diphenyl-oxazols(IV) (Natrium und Alkohol) zeigt keine Erniedrigung.

60. Rudolf Tschesche und Karl-Heinz Höttemann: Über pflanzliche Herzgifte, XXII. Mitteil.*): Die Konstitution des Transvaalins

[Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 27. Oktober 1952)

Transvaalin aus *Urginea burkei* hat die Zusammensetzung C₃₈H₅₆O₁₄; bei der Hydrolyse liefert es Bufalin C₂₄H₃₄O₄, Rhamnose, Glucose und Essigsäure im Verhältnis 1:1:1. Damit wurde erstmalig ein Kröten-gift (aus C'han Su) als Aglykon eines pflanzlichen Herzgiftes aufgefunden.

Im Rahmen unserer Arbeiten über pflanzliche Herzgifte mit dem Ziele, Hinweise aus der Konstitution auf den biochemischen Syntheseweg dieser Stoffe bzw. der Steroide selbst zu erlangen¹⁾, haben wir das Transvaalin in unsere Untersuchungen einbezogen²⁾. Dieses Glykosid stammt aus *Urginea burkei*, in Südafrika als „Transvaal Slangkop“ bezeichnet, und scheint mit die Ursache der durch diese Pflanze hervorgerufenen Viehvergiftungen zu sein. P. G. J. Louw³⁾ isolierte 1949 als erster daraus dieses Glykosid in reiner Form und gab ihm die Summenformel C₃₆H₅₆O₁₄, die aber nach unseren Untersuchungen in C₃₈H₅₆O₁₄ abzuändern ist. Bei der Spaltung mit Aceton + Salzsäure nach Mannich⁴⁾ liefert es als Aglykon Bufalin C₂₄H₃₄O₄⁵⁾, das durch Analyse, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, Drehung, R_p-Wert und Farb-

¹⁴⁾ Farbwerke Hoechst Dtsch. Reichs-Pat. 193634 (C. 1908 I, 430).

*) XXI. Mitteil.: R. Tschesche u. K. Sellhorn, Chem. Ber. 86, 54 [1953].

¹⁾ R. Tschesche u. F. Korte, Angew. Chem. 64, 633 [1952], 65, 81 [1953].

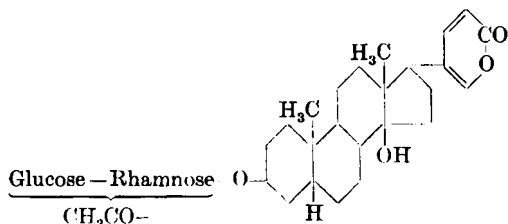
²⁾ Wir danken Hrn. Prof. Dr. Douw G. Steyn (Prätoria, Südafrika) vielmals für die Übersendung von 3 kg getrockneter Droge, wodurch diese Arbeit ermöglicht wurde.

³⁾ Nature [London] 136, 503 [1949]; South African ind. Chemist. 32, 109 [1949].

⁴⁾ C. Mannich u. G. Siewert, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 737 [1942].

⁵⁾ K. Meyer, Pharmac. Acta Helvetiae 24, 222 [1949].

reaktionen als solches charakterisiert werden konnte⁶⁾. Als Zucker des Glykosids wurden papierchromatographisch und mit Hilfe des spektrophotometrischen Verfahrens der colorimetrischen Zucker-Bestimmung mit Carbazol Rhamnose und Glucose im Verhältnis 1:1 ermittelt⁷⁾. Ferner enthält das Molekül des Transvaalins 1 Mol. Essigsäure, die an einen der Zucker gebunden ist. Es ist somit für dieses Glykosid die untenstehende Konstitution sehr wahrscheinlich. Weitere Glykoside der Herzgiftgruppe konnten in *Urginea burkei* nicht nachgewiesen werden.



Die Toxicität des Transvaalins wurde von K. K. Chen an 10 Katzen im Mittel zu 0.1670 ± 0.0095 mg/kg festgestellt⁸⁾.

Wir danken der Joachim-Jungius-Gesellschaft der Wissenschaften in Hamburg sehr für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

3 kg getrocknete Droge von *Urginea burkei* wurden im Soxhlet-Apparat so lange mit Methanol extrahiert, bis der anfangs rot gefärbte Extrakt farblos geworden war. Er wurde in einem Vakuum-Umlauf-Verdampfer eingengt und der Rückstand in 5 l heißem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde gegen ein Gemisch von Chloroform + Methanol (10:1) verteilt. Die vereinigten Chloroform-Phasen wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und über eine Säule von Aluminiumoxyd der Aktivitätsstufe II chromatographiert. Entwickelt wurde mit Chloroform und dann mit Chloroform, dem steigende Mengen Methanol zugesetzt worden waren. Das Transvaalin wurde erst mit einem Zusatz von 30% Methanol von der Säule eluiert. Der Verbleib des Transvaalins im Eluat wurde durch Messung der UV.-Absorption bei etwa 300 m μ ermittelt. Die das Transvaalin enthaltenden Eluate wurden i. Vak. zur Trockne gedampft und der Rückstand 5 mal aus Äthanol umkristallisiert.

Das so gewonnene Transvaalin kristallisierte aus Äthanol in Blättchen, die in Wasser, Methanol und Äthanol heiß leicht löslich, schwer dagegen in Aceton und unlöslich in Äther und alkoholfreiem Chloroform sind. Die Ausbeute betrug etwa 1.3 g/kg Trockendroge = 0.13%. Schmp. 192° (Kofler), $[\alpha]_D^{20}$: $-72.9^\circ \pm 0.5^\circ$ (Methanol) (P. G. J. Louw³⁾: Schmp. 193–194°, $[\alpha]_D^{20}$: -73.26° , Methanol; $\log \varepsilon$: 3.85.

C₃₈H₅₆O₁₄ (736.8) Ber. C 61.94 H 7.66 O 30.30 CH₃CO 5.84

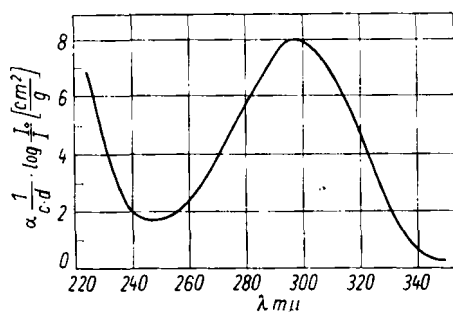
Gef. C 61.99 H 7.59 O 30.20 CH₃CO 5.12

⁶⁾ Hrn. Prof. Dr. T. Reichstein (Basel) sei auch hier für die Überlassung eines Vergleichspräparates von Bufalin gedankt.

⁷⁾ R. Tschesche, G. Grimmer u. F. Neuwald, Chem. Ber. 85, 1103 [1952].

⁸⁾ Wir danken Hrn. Dr. K. K. Chen (Indianapolis, Ind. U.S.A.) vielmals für diese Bestimmung.

Die Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure sind erdbeerfarben, dann nach Stunden über Blau und Grün verblassend nach farblos⁹⁾.



Abbild. 1. Absorptionskurve des Transvaalins. Lösungsmittel: Methanol, $c = 0.02052$ g/l; $d = 1$ cm

Bufalin aus Transvaalin

360 mg Transvaalin wurden in 40 ccm Aceton unter Erhitzen und Rückfluß gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 0.4 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und das Gemisch 14 Tage stehengelassen. Schon nach 4 Tagen hatte sich ein geringer krist. Niederschlag (40 mg) abgesetzt, der sich als unverändertes Transvaalin erwies; er wurde entfernt. Die verbleibende Lösung färbte sich allmählich gelb und wurde nach dem angegebenen Zeitraum mit der gleichen Menge Wasser versetzt. Dann wurde i. Vak. bei 20° das Aceton entfernt, wobei sich ein gelber Niederschlag abzusetzen begann. Er wurde in wenig Methanol gelöst und die Lösung auf eine Säule von Aluminiumoxyd gebracht. Eluiert wurde mit Chloroform. Das Verfahren wurde mehrmals wiederholt und schließlich aus einer Fraktion Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 239–241° schmolzen; $[\alpha]_D^{20} = -8.0 \pm 4.0$. Bufalin schmilzt nach K. Meyer⁵⁾ bei 244–248° (Sintern von 238°); $[\alpha]_D^{20} = -8.7^\circ$. Misch.-Schmp. 239–241°; Ausb. 35 mg.

$C_{24}H_{34}O_4$ (386.5) Ber. C 74.57 H 8.87 Gef. C 74.70 H 8.74

Die Farbreaktion nach Liebermann mit Eisessig + konz. Schwefelsäure war wie bei Bufalin blau. Mit konz. Schwefelsäure waren die Färbungen ungefähr entsprechend denen, wie sie Meyer für Bufalin beschreibt (gelb, orange, braun, violett, grünblau).

Schließlich wurde das Aglykon des Transvaalins und authentisches Bufalin an mit Formamid getränktem Filterpapier nach Zaffaroni und Mitarbb.¹⁰⁾ chromatographiert. Die Substanz wurde mit konz. Schwefelsäure sichtbar gemacht (rotbraun)*); es ergab sich in beiden Fällen der R_F -Wert 0.47.

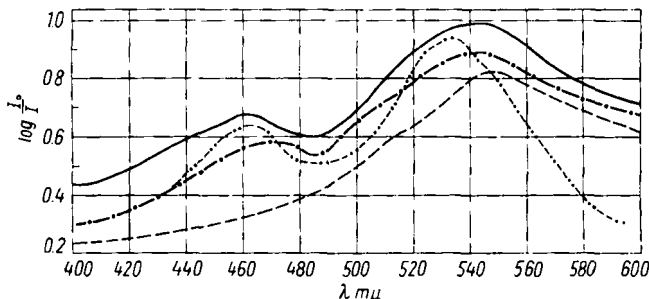
Bestimmung der Zucker

2 mg Transvaalin wurden mit 0.5 ccm 2n H_2SO_4 und 0.5 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß hydrolysiert. Danach wurde das Methanol i. Vak. verdampft und die Lösung mit Wasser wieder auf 1 ccm gebracht. Anschließend wurde $\frac{1}{2}$ Stde. nachhydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurde der aus dem Aglykon stammende Anteil der Spaltung durch Extraktion mit Chloroform entfernt und die verbleibende wäßr. Phase mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Dann wurde die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit wasserfreiem Äthanol 3 mal extrahiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde die in wenig Wasser aufgenommene Zucker-Lösung der Papierchromatographie mit Butanol + Eisessig + Wasser (4:1:5) unterworfen. Nach Anfärbung

⁹⁾ Bei der Papierchromatographie in wassergesättigtem Chloroform wurde ein R_F -Wert von 0.15 ermittelt (Anfärbung mit konz. Schwefelsäure⁷⁾).

¹⁰⁾ H. Reich, D. H. Nelson u. A. Zaffaroni, J. biol. Chemistry 187, 411, [1950].

mit phthalsäurem Anilin ergaben sich 2 Flecke mit den R_F -Werten 0,18 und 0,37, die durch Vergleich mit mitgelaufener Glucose und Rhamnose diesen Zuckern zugeordnet werden konnten (Papier Schleicher und Schüll Nr. 2043b).



Abbild. 2. Absorptionskurven der Färbungen der Zucker mit Carbazol und konz. Schwefelsäure. Spaltsubstanz —, Rhamnose ----, Glucose ----, Glucose + Rhamnose -.-.-.

Zur weiteren Sicherung dieses Befundes wurde eine Menge entsprechend 20 γ Zucker in 1 ccm Wasser in früher beschriebener Weise⁷⁾ mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und 5 Tropfen einer 0,5-proz. Lösung von Carbazol umgesetzt. In gleicher Weise wurden Versuche mit 10 γ Glucose, 10 γ Rhamnose und je 10 γ dieser beiden Zucker sowie ein blinder Versuch gemacht. Die entstandenen Färbungen wurden auf ihre Absorption untersucht und die nachstehenden Kurvenbilder (Abbild. 2) erhalten. Danach kann es sich bei den Zuckern des Transvaalins nur um Glucose und Rhamnose im Verhältnis 1:1 handeln. Ferner wurden die Drehwerte der Zucker aus Transvaalin nach chromatographischer Trennung untersucht und Werte gewonnen, die auf *d*-Glucose und *l*-Rhamnose hinviesen.

61. Horst Baganz und Carla Vitz: Über 1.2-Dialkoxy-äthene, II. Mitteil.:*) Darstellung und Charakterisierung von 1.2-Diisopropoxy-äthen und 1.2-Di-*n*-butoxy-äthen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 6. November 1952)

Durch katalytische Alkohol-Abspaltung aus Isopropoxyacetaldehyd-diisopropylacetal und *n*-Butoxy-acetaldehyd-di-*n*-butylacetal wurden 1.2-Diisopropoxy-äthen und 1.2-Di-*n*-butoxy-äthen erhalten. Außer CeO_2 wurde Eisen(III)-oxyd aktiviert mit MgO als Kontakt benutzt.

Die Darstellung des Bromacetaldehyd-diisopropylacetals nach dem gleichen Verfahren, das zur Darstellung des entsprechenden Diäthylacetals*) angewandt wurde, stieß auf Schwierigkeiten. Bei der Einwirkung von Brom auf Paraldehyd, gelöst in Isopropylalkohol, bildeten sich nach kurzer Zeit Zersetzungsprodukte, die sich in Form von dunklen Schlieren absetzten. Außerdem trat in größeren Mengen Bromacetaldehyd auf, der sich durch seinen

*) Vergl. I. Mitteil. Chem. Ber. 86, 148 [1953].