

Zusammenfassung.

Aus dem Milchsafte von *Antiaris toxicaria* Lesch. konnten fünf, wahrscheinlich einheitliche, krist. Glykoside (A, B, C, E und F) isoliert werden. Ferner wurde die Anwesenheit von zwei weiteren (D und G) durch Papierchromatographie höchst wahrscheinlich gemacht. C wurde in weitaus grösster Menge erhalten und war mit dem bekannten β -Antiarin identisch; G dürfte mit α -Antiarin identisch sein. Die anderen Glykoside (A, B, E und F) sind wahrscheinlich neue Stoffe. B wurde als Bogorosid und F als Antiosid bezeichnet. Es wurden vorläufige Bruttoformeln abgeleitet. Ein Versuch, β -Antiarin mit HCl in Aceton hydrolytisch zu spalten, gab kein brauchbares Resultat. Hingegen konnte die Carbonylgruppe des β -Antiarins mit NaBH_4 reduziert werden. Das so erhaltene stark herzwirksame al-Dihydro- β -antiarin liess sich hydrolytisch in L-Rhamnose und das krist. al-Dihydro-antiarigenin spalten. Letzteres gab ein krist. O-Triacetyl- und ein krist. O-Tribenzoyl-Derivat. Beide waren gegen CrO_3 in Eisessig bei 20° beständig, enthielten somit keine sekundäre HO-Gruppe.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

166. s-Triazin-Derivate als Katalysatorgifte

von H. Brandenberger¹⁾ und R. Schwyzer.

(5. VII. 55.)

Einer von uns²⁾ hat kürzlich gezeigt, dass die beiden Harnsäure-Abbauprodukte Allantoxaidin und Oxonsäure nicht, wie früher allgemein angenommen, Imidazolidon-Strukturen besitzen, sondern 2,4-Dioxy-1,3,5-triazine (I bzw. II) sind. Es war nun anzunehmen, dass sie leicht zu den entsprechenden 2,4-Dioxy-5,6-dihydro-1,3,5-triazinen (III bzw. IV) hydrierbar seien. Während mit naszierendem Wasserstoff die Dihydro-Derivate in guten Ausbeuten dargestellt werden konnten, hatten wir bei den katalytischen Hydrierungs-Versuchen Schwierigkeiten. Das 2,4-Dioxy-6-carboxy-s-triazin (Oxon-säure, II) liess sich zwar in Wasser (37°) in Gegenwart von Pt in 2,4-Dioxy-5,6-dihydro-6-carboxy-s-triazin (Hydroxonsäure, IV) überführen; die Hydrierung benötigte allerdings volle 4 Std.³⁾ 2,4-Dioxy-

¹⁾ Jetzige Adresse: Laboratoires Nestlé, Vevey.

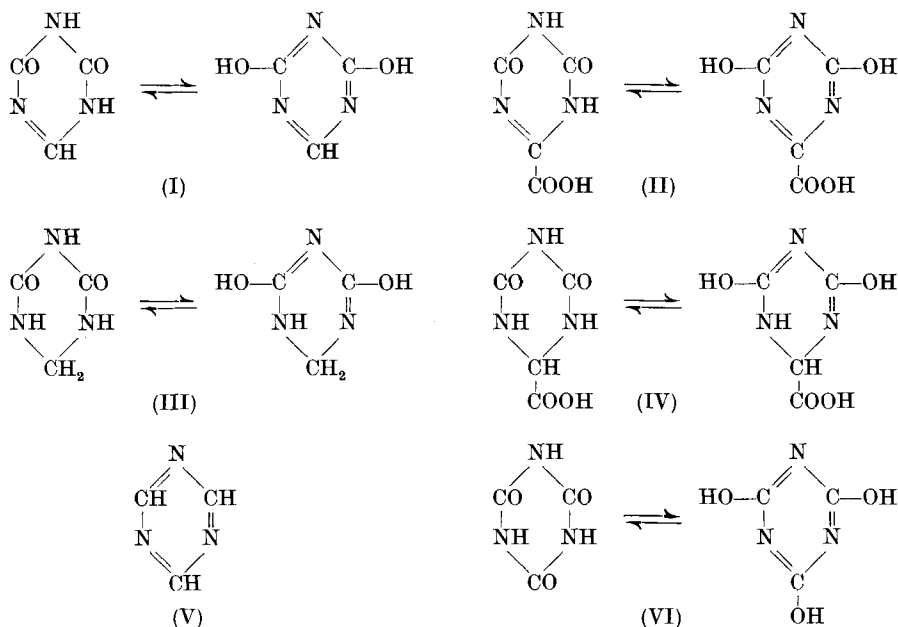
²⁾ H. Brandenberger, Helv. **37**, 641 (1954); Biochim. biophys. Acta **15**, 108 (1954); H. Brandenberger & R. H. Brandenberger, Helv. **37**, 2207 (1954).

³⁾ H. Brandenberger, Helv. **37**, 641 (1954).

s-triazin (Allantoxaidin, I) in Eisessig (20°) nahm hingegen bei Anwesenheit von Pt nur spurenweise Wasserstoff auf.

Nachdem *Grundmann & Kreutzberger*¹⁾ den Grundkörper dieser Stoffklasse, das s-Triazin (V), katalytisch nicht hydrieren konnten, und gezeigt haben, dass diese Verbindung als starkes Edelmetall-Katalysatorgift wirkt, haben wir auch unsere Dioxy-s-triazine sowie das Trioxy-s-triazin, die Cyanursäure (VI), auf diese Eigenschaft hin untersucht. Ein Zusatz dieser Verbindungen zu PtO_2 hob dessen katalysierende Wirkung bei der Hydrierung von 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure vollkommen auf. Dieselbe Wirkung besitzen aber auch die Dioxy-dihydro-triazine III und IV, die wir aus I und II durch Behandlung mit Na-Amalgam hergestellt haben. Da diese Dihydro-Derivate sich, wenn auch nur spurenweise, zu Beginn jeder Triazin-Hydrierung bilden könnten, ist es vorderhand nicht möglich, zu entscheiden, ob nur sie die eigentlichen Katalysatorengifte sind oder ob die Giftwirkung auch den unhydrierten Verbindungen eigen ist.

Die Tatsache, dass Allantoxaidin und Oxonsäure die Wirkung von Edelmetall-Katalysatoren unterbinden wie das nicht hydroxylierte (V) und das vollständig hydroxylierte (VI) s-Triazin kann als Ergänzung unseres Beweises²⁾ für die Zuordnung der Dioxy-s-triazin-Strukturen I und II zu diesen Harnsäure-Abbauprodukten betrachtet werden.



¹⁾ C. Grundmann & A. Kreutzberger, J. Amer. chem. Soc. **77**, 44 (1955).

²⁾ H. Brandenberger & R. H. Brandenberger, Helv. **37**, 2207 (1954).

Experimentelles.

1. Herstellung der Präparate: I und II durch Oxydation von Harnsäure mit alkalischem H_2O_2 ¹⁾, III und IV durch Reduktion von I bzw. II mit Na-Amalgam. IV bildet sich auf diesem Wege schon bei 20° in guter Ausbeute²⁾, während die vollständige Überführung von I in III erst in der Hitze gelang³⁾. VI war ein käufliches Präparat (Fluka A. G., Buchs, St. Gallen).

2. Hydrierungen und Katalysator-Vergiftungsversuche wurden in der Mikrohydrierungsapparatur nach *N. Clauson-Kaas & F. Limborg*⁴⁾ ausgeführt.

4,444; 4,467 mg I nahmen in Eisessig bei Gegenwart von Pt (20°, 745 mm) 0,16; 0,15 ml H_2 auf (0°, 760 mm).

Die Hydrierung kam in beiden Fällen nach 20 Min. zum Stillstand.

Die Hydrierung von II haben wir früher beschrieben²⁾.

Für die Vergiftungsversuche wurden je 1 mg PtO_2 und Triazin-Derivat zusammen in 5 ml Äthanol (ohne Rücksicht auf die z. T. geringe Löslichkeit der organischen Substanzen) bis zur Volumenkonstanz vorhydriert. Darauf wurden ca. 10 mg 3,4,5-Trimethoxy-zimtsäure (TMZ) eingeworfen und das H_2 -Volumen 1 Std. lang bei 22° und 746 mm beobachtet (ohne Zugabe von Katalysator-Gift wurde bei dieser Versuchsanordnung die verwendete TMZ innerhalb weniger Min. aushydriert), wobei in keinem Fall irgendeine Wasserstoffaufnahme festzustellen war. Für die genauen Versuchsbedingungen s. Tab.

Triazinderivat . .	I	II (K-Salz)	III	IV	VI
TMZ mg	10,038	9,365	10,672	10,114	10,172

Die Hydrierungsversuche sowie die mikroanalytische Prüfung einzelner Substanzen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft* unter der Leitung von Herrn Dr. *H. Gysel* ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle den besten Dank aussprechen.

SUMMARY.

The poisoning effect of hydroxy-s-triazines on Pt-catalyst was observed using the system PtO_2 , triazine-derivative, 3,4,5-trimethoxy-cinnamic acid and H_2 in alcohol. The dihydroxy-s-triazines I and II resulting from alkaline oxidation of uric acid, their dihydroderivatives III and IV, and trihydroxy-s-triazine cyanuric acid (VI) inhibit the hydrogenation as has previously been found for the unsubstituted s-triazine V.

Theodor Kocher-Institut der Universität Bern und
Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, Pharmazeutische Abteilung.

¹⁾ *H. Brandenberger*, *Helv.* **37**, 641 (1954).

²⁾ *H. Brandenberger & R. H. Brandenberger*, *Helv.* **37**, 2207 (1954).

³⁾ *S. C. Hartman & J. Fellig*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1051 (1955).

⁴⁾ *N. Clauson-Kaas & F. Limborg*, *Acta chem. scand.* **1**, 884 (1947).