

SUMMARY

The course of the HOFMANN degradation in the 2-oxo-3-alkyl-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11b*H*-benzo[a]quinolizine series has been elucidated and the constitution of the degradation products established. They represent 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline derivatives obtained by ring opening between the nitrogen atom and the carbon atom 4. In addition, a new synthesis of substituted 2-oxo-9,10-dimethoxy-1,2,3,4,6,7-hexahydro-11b*H*-benzo[a]quinolizines is described.

Chemische Forschungsabteilung
der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G., Basel

78. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus kombé* OLIV.

Vorläufige Mitteilung, Glykoside und Aglykone, 212. Mitteilung¹⁾

von R. ZELNIK, J. V. EUW, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN

(18. I. 60)

KAIser und Mitarb.²⁾ teilen soeben in einer vorläufigen Notiz mit, dass sie aus den Samen von *Strophanthus kombé* OLIV. nach fermentativem Abbau neben Cymarin relativ grosse Mengen an Helveticosid (Strophanthidin- β -D-digitoxosid)³⁾ isolieren konnten. Aus unfermentierten Samen erhielten sie Gluco-helveticosid in 15–25% der Gesamtglykoside, daneben wenig (je ca. 1%) Gluco-helveticosol und Gluco-cymarol.

Wir haben öfters Cymarin für teilsynthetische Zwecke benötigt und es jeweils aus Handelsdrogen von *S. kombé*-Samen nach Fermentierung bereitet. In den letzten Jahren fiel uns auf, dass bereits die Kristalle nach Papierchromatogramm neben Strophanthidol auch etwas Helveticosid enthielten und der durch Hydrolyse solcher Kristalle erhaltene Zucker neben D-Cymarose auch Digitoxose. Aus den Mutterlaugen konnten wir schon vor einigen Jahren durch Chromatographie an Al_2O_3 relativ viel Helveticosid sowie etwas 17 α -Helveticosid in Kristallen isolieren. Papierchromatographisch liess sich ferner Helveticosol nachweisen, das wir durch Reduktion von Helveticosid nach MEERWEIN-PONNDORF⁶⁾ bereitet haben. Im Papierchromatogramm waren noch weitere Komponenten nachweisbar, von denen eine mit Strophanthidin-

¹⁾ 211. Mitteilung: J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, Helv. 43, 167 (1960).

²⁾ F. KAIser, E. HAACK, M. GUBE, U. DÖLBERG & H. SPINGLER, Naturwiss. 46, 670 (1959).

³⁾ a) W. NAGATA, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, Festschrift für Herrn Prof. A. STOLL, p. 715 (Basel 1957). b) Dieselben, Helv. 40, 42 (1956). Es ist dort erwähnt, dass Helveticosid mit dem Erisimin von FEOFILAKTOW & LOSCHKAREW⁴⁾ und mit dem Alleosid A von MASKIUTINA & KOLESNIKOW⁵⁾ identisch sein könnte. Es wurden auch die Gründe angegeben, warum es uns nicht möglich war, diese Namen zu verwenden. FEOFILAKTOW & LOSCHKAREW⁴⁾ schrieben ausdrücklich, dass ihr Glykosid bei der Hydrolyse ein Genin liefert, das mit Strophanthidin nicht identisch sei.

⁴⁾ W. W. FEOFILAKTOW & P. M. LOSCHKAREW, Doklady Akad. Nauk SSSR (Russ. Ausgabe) 94, 709 (1954); Chem. Abstr. 49, 6287 (1955).

⁵⁾ N. P. MASKIUTINA & D. G. KOLESNIKOW, Doklady Akad. Nauk SSSR (Russ. Ausgabe) 95, 127 (1954); Chem. Abstr. 49, 6287 (1955).

⁶⁾ A. L. WILDS in R. ADAMS, Organic Reactions II, p. 178, New York 1949.

β -D-digitalosid identisch sein könnte. – Wir haben bisher auf eine Publikation verzichtet, weil wir die Resultate einer Kontrolle mit Samen von botanisch gesicherter Reinheit⁷⁾ abwarten wollten. Es ist sehr schwer, solche Samen zu erhalten. Immerhin kamen wir in den Besitz von 2 Proben. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Wir können aber bestätigen, dass auch solches Material nach Fermentierung kristallisiertes Helveticosid sowie 17 α -Helveticosid geliefert hat. Aus 400 g Samen⁸⁾ erhielten wir neben viel (ca. 2–3 g) Cymarin die folgenden Ausbeuten an papierchromatographisch einheitlichen Kristallen: 100 mg Periplocymin, 300 mg Cymarol, 200 mg Emicymarin, 30 mg 17 α -Emicymarin, 200 mg Helveticosid und 100 mg 17 α -Helveticosid. Nach Papierchromatogramm waren vermutlich noch anwesend: 17 α -Cymarin, Helveticosol und Unbekannte, darunter vielleicht Strophanthidin- β -D-digitalosid.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

⁷⁾ Das im Handel als *Semen strophanti kombé* erhältliche Material ist selten rein. Nach brieflicher Mitteilung von Pater J. GERSTNER (†) konnte er sich im Jahre 1949 in Nyassaland persönlich davon überzeugen, dass die zum Export bestimmten Samen aus Früchten von mindestens 3 Arten stammten. Darunter war möglicherweise *S. Hypoleucus* STAPF. Vgl. auch A. BUZAS, J. v. EUW & T. REICHSTEIN, Helv. 33, 466, Fussnote 6 (1950).

⁸⁾ Erhalten von Pater J. GERSTNER (†) im Jahre 1948. Sie wurden sofort nach Ankunft extrahiert. Die Trennung der Extrakte konnte erst kürzlich durchgeführt werden. Eine ganz frische Probe sammelte für uns kürzlich Dr. I. B. POLE-EVANS, doch ist dieses Material noch nicht untersucht.

79. Zur Kenntnis der Dibenzoxanthylumsalze II¹⁾

von Mohamed Kamel und Robert Wizinger

(18. I. 60)

Im Jahre 1948 teilte Herr Direktor Dr. H. LEEMANN (Sandoz AG) dem einen von uns (R. WIZINGER) folgende interessante Beobachtung mit: Versetzt man J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) in konz. Schwefelsäure mit Formaldehyd und giesst dann das gelbbraune Gemisch in Wasser, so scheidet sich ein schwer löslicher tiefblauer Farbstoff aus.

Dr. LEEMANN regte an, die Konstitution dieses merkwürdigen, leicht zugänglichen Produktes gelegentlich einmal aufzuklären. Leider musste dieses Problem mit Rücksicht auf andere laufende Arbeiten noch lange zurückgestellt werden. 1955 erfuhren wir von Herrn Dr. A. CONZETTI, dass er die gleiche Beobachtung schon 1912 gemacht habe. Er habe festgestellt, dass die Reaktion für Formaldehyd spezifisch sei; mit Acetaldehyd, mit Chloral und insbesondere mit aromatischen Aldehyden bleibe sie aus. Dagegen reagiere überraschenderweise die mit der J-Säure isomere A-Säure (2-Amino-5-naphtol-1-sulfosäure) auch mit aromatischen Aldehyden rasch unter Farbstoffbildung. Offensichtlich sei bei der J-Säure die sterische Hinderung durch die Sulfogruppe in 7-Stellung die Ursache, dass hier die Reaktion nur mit Formaldehyd gelingt. Wie die J-Säure selbst gäben auch deren N-Substitutionsprodukte wie Benzoyl-, Acetyl- und Phenyl-J-säure Farbstoffe mit Formaldehyd und nur mit diesem. Da der Farbstoff aus Formaldehyd und J-Säure koloristisch nicht interessant erschien, habe er es bei einigen Vorversuchen bewenden lassen. Er habe festgestellt, dass bei Anwendung von ein Mol Formaldehyd auf ein Mol J-Säure kein Geruch von Formaldehyd bemerkbar sei, dass also Kondensation im Verhältnis 1:1 erfolge. Es

¹⁾ 1. Mitteilung: MOHAMED KAMEL, Helv. 42, 580 (1959).