

Tabelle 2. In Dioxan unlöslicher (absol.-trockner) Rückstand des Buchenholzes.

Ligningehalt nach König in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 6.63 der Holzsubstanz .. 3.86
Pentosangehalt nach Tollens in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 12.65 der Holzsubstanz .. 7.36
Methoxylgehalt in % d. Gew.	{ des Rückstandes .. 2.35 der Holzsubstanz .. 1.37
Menge des Rückstandes in % der Holzsubstanz	58.2

Sämtliche Zahlenwerte in Tab. 3 sind auf das Gewicht des ursprünglichen, mit Wasser und Äther extrahierten Buchenholzes umgerechnet worden. Der nach Abtreiben des Dioxans und Bestimmung der Ausbeute gebliebene Rückstand wurde mit heißem Wasser extrahiert und darauf mit 3-proz. Schwefelsäure 5 Stdn. gekocht (2 aufeinanderfolgende Extraktionen). Von den erhaltenen Fraktionen wurden die Ausbeute und der Methoxylgehalt ermittelt.

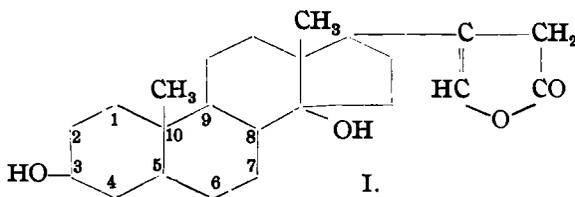
Tabelle 3. In Dioxan löslicher, mit Äther nicht fällbarer Teil.

Ausbeute an trockenem Rückstand in %: Ber. 22.5, gef. 23.4;	
a) davon in Wasser u. 3-proz. H ₂ SO ₄ nicht in Lösung gegangen	5.7
b) nach 2 aufeinanderfolgenden Extraktionen in Wasser u. in 3-proz. H ₂ SO ₄ in Lösung gegangen	17.7
Methoxylgehalt von a in %: 20.64; bezogen auf die Holzsubstanz: 1.18	
Methoxylgehalt von b in %: 10.84; bezogen auf die Holzsubstanz: 1.91.	

441. R. Tschesche und K. Bohle: Über pflanzliche Herzgifte, XII. Mitteil.: Zur Stereochemie der Herzgift-Aglykone.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1936.)

In der XI. Mitteil.¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir über die Konstitutionsermittlung des Thevetigenins berichtet und gezeigt, daß es sich vom Uzarigenin nur durch die Verknüpfung der Ringe A und B unterscheidet. Während im Uzarigenin²⁾ die Ringe A und B *trans*-Anordnung zeigen, findet sich im Thevetigenin *cis*-Verknüpfung vor. Beide Aglykone enthalten die Hydroxylgruppe an C₃ in *cis*-Stellung zur Methylgruppe an C₁₀, da sie mit Digitonin eine schwer lösliche Additionsverbindung eingehen. Das dritte bekannte Isomere dazu ist das Digitoxigenin, daß sich vom Thevetigenin durch die *trans*-Stellung der Hydroxylgruppe an C₃ unterscheidet.



Uzarigenin, OH an C₃ *cis*, Ring A und B *trans*,
Thevetigenin, OH an C₃ *cis*, Ring A und B *cis*,
Digitoxigenin, OH an C₃ *trans*, Ring A und B *cis*.

¹⁾ R. Tschesche, B. **69**, 2368 [1936].

²⁾ R. Tschesche u. K. Bohle, B. **68**, 2252 [1935].

Uzarin zeigt nun bei der physiologischen Prüfung eine recht geringe Herzaktivität; wir haben früher vermutet, daß diese auf die *cis*-Stellung der Hydroxylgruppe zurückgeführt werden muß. Da aber Thevetin im Vergleich zum Uzarin eine sehr viel wirksamere Glykosid ist, sein Genin aber auch die OH-Gruppe in *cis*-Lage enthält, kann diese Annahme nicht richtig sein. Es wäre nun noch möglich, die geringe Herzwirksamkeit des Uzarin auf die *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B zurückzuführen; dem stand aber bisher die Angabe von W. A. Jacobs und R. C. Elderfield³⁾ entgegen, daß Strophanthidin und vielleicht auch Periplogenin die Ringe A und B auch in *trans*-Lage enthalten sollten.

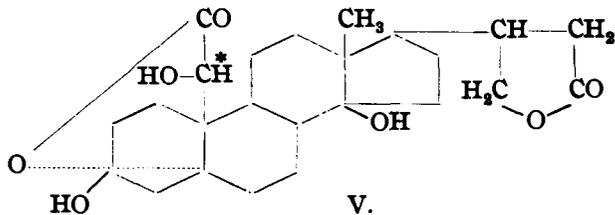
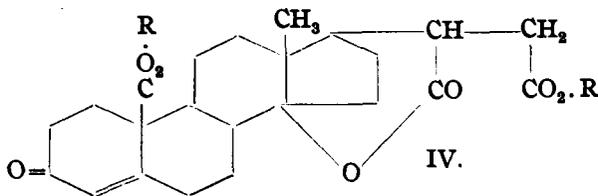
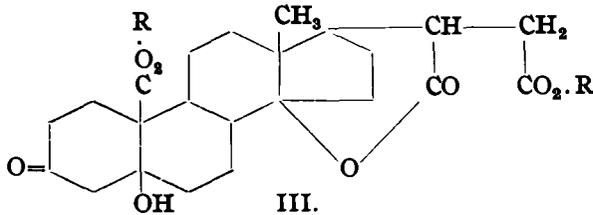
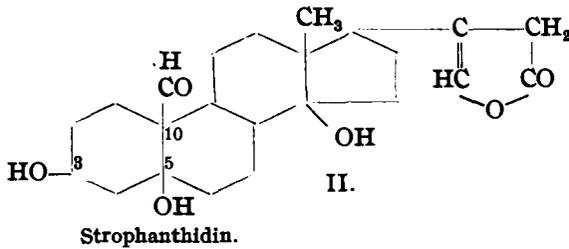
Wir haben uns daher mit dieser Frage näher befaßt und kommen zu dem Ergebnis, daß sehr wahrscheinlich im Strophanthidin und wohl auch im Periplogenin die Ringe A und B ebenfalls *cis*- und nicht *trans*-Anordnung haben. Jacobs und Elderfield kamen zu ihrer Auffassung auf folgendem Wege: Im Strophanthidin und allen sich von ihm ableitenden Verbindungen der sog. α -Reihe zeigen die OH-Gruppe an C₃ und die Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe an C₁₀ (Formel II) keine Neigung, in ein Lactol oder Lacton überzugehen. Werden diese Stoffe aber mit Alkali behandelt, so findet eine Umlagerung statt und dann tritt in der β -Reihe alsbald Ringschluß der erwähnten Gruppen ein. Jacobs und Mitarb.³⁾ nehmen zur Erklärung an, daß in den Verbindungen der α -Reihe die Ringe A und B *trans*-Stellung haben und daher die beiden Gruppen zu weit von einander entfernt sind. In der β -Reihe soll dann unter dem Einfluß des Alkalis eine Isomerisation an C₅ stattgefunden haben, wodurch die Ringe A und B *cis*-Stellung erhalten. Dadurch soll weiter eine Annäherung der OH-Gruppe an C₃ und der Aldehydgruppe erfolgen, so daß nunmehr Lactol- bzw. Lactonbildung eintreten kann. Diese Annahme kann auch die Verschiedenheit von α - und β -Isostrophanthonsäure-ester (Formel III) erklären, die sich durch die Isomerie an C₅ unterscheiden. Wird die OH-Gruppe an diesem C-Atom abgespalten, so bildet sich aus beiden Verbindungen der gleiche Anhydroisostrophanthonsäure-ester (Formel IV); in ihm ist die Isomerie an C₅ aufgehoben.

Wir haben diese Überlegungen von Jacobs am Modell verfolgt und kommen zu dem Schluß, daß durch eine Isomerisierung an C₅ bei *trans*-Stellung der OH-Gruppe an C₃ und der Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe an C₁₀ noch immer keine Lactol- oder Lactonbildung möglich wird. Eine solche kann erst dann eintreten, wenn eine Umlagerung der Hydroxylgruppe an C₃ in die *cis*-Stellung erfolgt⁴⁾. Es gibt aber noch einen weiteren Hinweis dafür, daß die Vermutung von Jacobs nicht richtig sein kann. W. A. Jacobs und R. C. Elderfield⁵⁾ haben Dihydro-strophanthidin der Cyanhydrin-Synthese unterworfen und so die Gruppe HCO an C₁₀ in HCOH-COOH verwandelt. Sie fanden nun, daß die gebildete Säure sehr leicht ein Lacton mit der OH-Gruppe an C₅ liefert. Es entstanden zwei Homolactone α und β , die sich durch eine Isomerie an dem mit einem Stern versehenen C-Atom unterscheiden (Formel V). Eine Lactonbildung zwischen den beiden Gruppen ist aber am Modell nur dann zu verwirklichen, wenn die Ringe A und B *cis*-Verknüpfung haben, im anderen Falle kann sich kein Lacton bilden.

³⁾ Journ. biol. Chem. **108**, 497 [1935].

⁴⁾ Am Modell ist ein Ringschluß in der von Jacobs angenommenen Weise nur unter starker Verzerrung möglich.

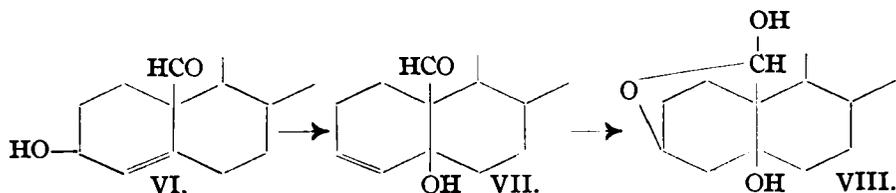
⁵⁾ Journ. biol. Chem. **113**, 625 [1936].



Die Angliederung eines 5-Ringes an den beiden Brücken-C-Atomen an ein *trans*-Dekalin-Derivat ist am Modell nicht zu verwirklichen und kann nur an einem *cis*-Dekalin erreicht werden. Wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß bei der Cyanhydrin-Synthese eine Umlagerung an C₅ erfolgt ist, so muß im Strophanthidin und allen Verbindungen der α -Reihe *cis*-Konfiguration in Bezug auf die Ringe A und B vorliegen. Damit kann die Ausnahme-Stellung des Uzarins in seiner physiologischen Wirkung jetzt auf die *trans*-Anordnung der Ringe A und B zurückgeführt werden. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig darauf hinzuweisen, daß in allen gut herzwirksamen und genauer untersuchten Herzgiften der Digitalisgruppe die *cis*-Verknüpfung der Ringe A und B die Regel ist, so im Thevetigenin, Digitoxigenin, Digoxigenin, Gitoxigenin und auch im Sarmentogenin⁶⁾.

⁶⁾ Über die Konstitutionsermittlung des Sarmentogenins werden wir demnächst berichten.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die Umlagerung aus der α -Reihe in die β -Reihe bei den Strophanthidin-Derivaten zu deuten ist. Da eine Umsetzung zwischen sekundärer OH-Gruppe an C₃ und Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe an C₁₀ nur zu erwarten ist, wenn die Gruppen in *cis*-Stellung zu einander stehen, so muß bei der Bildung der β -Verbindungen eine Isomerisation an C₃ stattfinden. Da aber α - und β -Isostrophanthonsäure-ester verschieden sind, so muß weiterhin auch noch eine Umlagerung an C₅ erfolgt sein. Eine Deutung wäre auf folgende Weise möglich, die den Vorgang in Analogie zu anderen Umlagerungen bringen würde. Unter dem Einfluß von Alkali wird die OH-Gruppe an C₅ als Wasser entfernt und es entsteht eine Doppelbindung zwischen C₄ und C₅ (Formel VI). Es tritt nun eine Allyl-Umlagerung ein (Formel VII). An die Doppelbindung C₃:C₄ wird wieder Wasser angelagert und zwar derart, daß nun die OH-Gruppe an C₃ *cis*-Stellung zur Aldehydgruppe an C₁₀ einnimmt. Jetzt kann die Bildung eines Lactols (Formel VIII) ohne weiteres eintreten. Wir möchten aber betonen, daß wir das nur als eine Möglichkeit der Erklärung ansehen, die aber durchaus nicht in jeder Weise befriedigend ist.



442. Ernst Späth, Alexander Orechhoff und Friedrich Kuffner: Die Identität von Ungernin mit Tazettin.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien u. d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts Moskau.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1936.)

In einer für die Chemie der Amaryllidaceen-Alkaloide wesentlichen Arbeit zeigten vor 2 Jahren E. Späth und L. Kahovec¹⁾, daß das von ihnen in den Zwiebeln von *Narcissus tazetta* L. aufgefundene Tazettin, C₁₈H₂₁O₅N, als erstes Alkaloid vom Phenanthridin abzuleiten ist und damit in die Nähe der Chelidonium-Basen tritt, welche meist Derivate des sog. α -Naphtho-phenanthridins sind²⁾. Kürzlich haben Kondo und Uyeo nachgewiesen, daß auch das Lycorin, das Hauptalkaloid von *Lycoris radiata* Herb. und vielen *Narcissus*-Arten, zu einem Phenanthridin-Abkömmling abgebaut werden kann³⁾.

Schon Späth und Kahovec¹⁾ haben der Vermutung Ausdruck verliehen, daß eines der von Kondo und Mitarbb. isolierten Nebenalkaloide der *Lycoris radiata* mit dem Tazettin identisch sein könnte, und E. Späth, H. Kondo und F. Kuffner⁴⁾ haben kürzlich nachgewiesen, daß tatsächlich

¹⁾ B. **67**, 1501 [1934].

²⁾ F. v. Bruchhausen u. H. W. Bersch, B. **63**, 2520 [1930]; E. Späth u. F. Kuffner, B. **64**, 370, 1123, 2034 [1931].

³⁾ H. Kondo u. Sh. Uyeo, B. **68**, 1756 [1935].

⁴⁾ B. **69**, 1086 [1936].