

Schmp. 93.0–93.5°, die nicht besonders beständig sind und schon beim Erwärmen in wäßr. Lösung Essigsäure abspalten<sup>3)</sup>.

$C_7H_6O_4$  (154.1) Ber. C 54.56 H 3.93 Gef. C 54.19 H 4.24

*3-Hydroxy-pyron-(2) (III)*: Wie oben bei II beschrieben, durch Oxydation von 48 g *α*-Pyron. Verblässende Blaugrün-Färbung. Die Reinigung der farblosen, bei 92.3 bis 92.5° schmelzenden Isobrenzschleimsäure kann durch Destillation bei 99°/14 Torr (Nadeln), durch Sublimation bei 50°/4 Torr (flache Nadeln) oder weniger gut durch Umkristallisation aus Benzol (Blättchen) erfolgen. Ausb. 3.8 g (etwa 7% d. Th.). Die in warmem Wasser und organischen Lösungsmitteln außer in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Isobrenzschleimsäure löst sich in Natriumcarbonat- und Natriumhydrogencarbonatlösung unter Kohlendioxidentwicklung und Gelbfärbung und gibt in Äthanol. Lösung eine beständige blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion. UV-Spektrum von III (in Wasser):  $\lambda_{\max}$  294 m $\mu$  (log  $\epsilon$  3.87).

*3-Methoxy-pyron-(2)*: Aus 5.6 g III und ätherischer *Diazomethan*-Lösung. Ausb. 5.4 g (85% d. Th.). Bei Feuchtigkeitsausschluß haltbare farblose Nadeln vom Schmp. 64.0–64.3°<sup>11)</sup>, die sich leichter in Wasser lösen als III. Unlöslich in kaltem Petroläther.

$C_6H_6O_3$  (126.1) Ber. C 57.16 H 4.80 Gef. C 56.88 H 4.97

*4-Brom-3-hydroxy-pyron-(2)*: 56 g III wurden in der Wärme in 100 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise mit 24 ccm *Brom* versetzt. Nach etwa 8 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt, aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 105°/2 Torr sublimiert. Ausb. etwa 80% d. Th. Farb- und geruchlose Nadeln vom Schmp. 172.5–173°, die sich in Äther, Äthanol und heißem Wasser, weniger gut in Benzol lösen. Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Alkohol-Wasser: beständige schmutziggüne Färbung. *Brom-hydroxy-pyron* löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Verfärbung.

$C_5H_3O_3Br$  (191.0) Ber. Br 41.84 Gef. Br 42.02

HANS BEYER, ULRICH HESS und WALTER LIEBENOW

Über Thiazole, XXXV<sup>1)</sup>

EINE NEUE SYNTHESE VON THIAZOL-2-ALDEHYDEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald  
(Eingegangen am 13. Juli 1957)

Durch Umsetzung der Diazoniumsalze von 2-Amino-thiazolen mit Formaldoximlösung in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat/Natriumsulfid gelang es erstmalig den Thiazol-aldehyd-(2) sowie dessen 5-Methyl- und 4.5-Dimethyl-Derivat in 10–15-proz. Ausbeute darzustellen. Der Mechanismus dieser Aldehydsynthese entspricht dem der SANDMEYER-Reaktion.

In der Literatur sind nur zwei Vertreter der Thiazol-2-aldehyde bekannt, nämlich der 4-Phenyl-<sup>2)</sup> und der 4-Methyl-thiazol-aldehyd-(2)<sup>3)</sup>, doch liegen keine Angaben

<sup>11)</sup> Das von G. CHAVANNE mittels Dimethylsulfats erhaltene Produkt schmolz bei 60°.

<sup>1)</sup> XXXIV. Mitteil.: H. BEYER, G. BERG und D. BEHRENS, Chem. Ber. **90**, 2080 [1957]; vgl. U. HESS, Diplomarb., Univ. Greifswald 1957.

<sup>2)</sup> J. F. OLIN und T. B. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1470 [1931].

<sup>3)</sup> H. KONDO und F. NAGASAWA, J. pharmac. Soc. Japan **57**, 249 [1937]; C. **1938** II, 858.

über die Ausbeuten vor. Die Darstellung dieser Stoffklasse nach den üblichen Aldehydsynthesen (GATTERMANN-KOCH, GATTERMANN, REIMER-TIEMANN, VILSMEIER u. a.) versagt in diesem Fall, da auf Grund der Untersuchungen von E. OCHIAI und F. NAGASAWA<sup>4)</sup> und des Molekulardiagramms der Thiazolmolekel<sup>5)</sup> das C-Atom 2 im Thiazolkern einer kationoiden Substitution nicht zugänglich ist. Im Jahre 1954 hat nun W. F. BEECH<sup>6)</sup> ein neuartiges Verfahren zur Herstellung aromatischer Aldehyde beschrieben, wonach Diazoniumsalze mit Formaldoxim in Gegenwart eines Kupfer(II)-sulfat/Natriumsulfit-Katalysators zu den betreffenden Aldoximen umgesetzt und diese anschließend zu Aldehyden hydrolysiert werden. In der heterocyclischen Reihe wurde auf diese Weise bisher nur der Pyridin-aldehyd-(3) synthetisiert (Ausb. 14 %).

Wir haben nun versucht, die BEECHSche Methode für die Darstellung von Thiazol-2-aldehyden heranzuziehen; ihre Anwendbarkeit ist jedoch durch das unterschiedliche Verhalten der 2-Amino-thiazole gegen salpetrige Säure begrenzt. Während 2-Amino-4-methyl- und 2-Amino-4-phenyl-thiazol mit salpetriger Säure an Stelle der Diazoniumsalze die entsprechenden 2-Amino-5-nitroso-thiazole<sup>7)</sup> bilden, lassen sich 2-Amino-, 2-Amino-5-methyl- und 2-Amino-4.5-dimethyl-thiazol relativ gut diazotieren<sup>8)</sup>; sie wählten wir daher als Ausgangsstoffe.

Die aus diesen drei 2-Amino-thiazolen in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure erhaltenen Thiazoly(2)-diazoniumchloride wurden mit Natriumacetat abgepuffert und bei 15–20° mit einer 10-proz. Formaldoximlösung in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat/Natriumsulfit als Katalysator zu den Thiazol-2-aldoximen umgesetzt. Durch Hydrolyse der Aldoxime mit Eisen(III)-ammoniumsulfat oder Oxalsäure und anschließende Wasserdampfdestillation entsteht der Thiazol-aldehyd-(2) (1a), 5-Methyl-(1b) bzw. 4.5-Dimethyl-thiazol-aldehyd-(2) (1c). Da diese Synthese unter den Bedingungen einer SANDMEYER-Reaktion durchgeführt wird, hat man in salzsaurer Lösung mit der Bildung der entsprechenden 2-Chlor-thiazole zu rechnen. In der Tat lassen sie sich jeweils in ca. 20-proz. Ausbeute isolieren. Weiterhin fallen stets noch kupferhaltige, graugrün gefärbte Produkte an, deren stöchiometrische Zusammensetzung erhebliche Schwankungen aufweist. Wiederholt ausgeführte Kupferanalysen ergaben keine übereinstimmenden Werte. Unterwirft man diese kupferhaltigen Produkte nach dem Ansäuern der Wasserdampfdestillation, so können noch geringe Mengen an 1a, 1b bzw. 1c gewonnen werden.

Um die Bildung der 2-Chlor-thiazole auszuschalten, gingen wir nunmehr von den Diazoniumsulfaten der 2-Amino-thiazole aus und erhielten unter den oben angegebenen Bedingungen ebenfalls 1a, 1b bzw. 1c. Im Gegensatz zu den Untersuchungen

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1470 [1939]; J. pharmac. Soc. Japan **59**, 20 [1939]; C. **1949** I, 1805.

<sup>5)</sup> A. PULLMAN und J. METZGER, Bull. Soc. chim. France **1948**, 1021 und 1161; vgl. A. und B. PULLMAN, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Masson et Cie. 1952, 623 ff. <sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] **1954**, 1297.

<sup>7)</sup> R. v. WALTHER und H. ROCH, J. prakt. Chem. [2] **87**, 27 [1913]; H. BEYER und H. DREWS, Chem. Ber. **87**, 1500 [1954]; H. BEYER und Th. PYL, ebenda **87**, 1505 [1954].

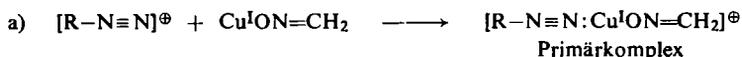
<sup>8)</sup> P. SCHATZMANN, Liebigs Ann. Chem. **261**, 9 [1891]; J. McLEAN und G. D. MUIR, J. chem. Soc. [London] **1942**, 385; K. GANAPATHI und A. VENKATARAMAN, Proc. Indian Acad. Sci. **22** A, 372 [1945]; B. PRIJS, J. OSTERTAG und H. ERLNMEYER, Helv. chim. Acta **30**, 2110 [1947].



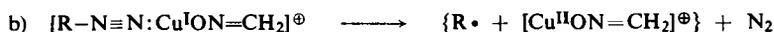
## THEORETISCHE DEUTUNG DES REAKTIONSMCHANISMUS DER ALDEHYDSYNTHESE

Die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Formaldoxim wird zweckmäßig mit Kupfer(II)-sulfat als Katalysator durchgeführt. Es ist bekannt, daß Formaldoximlösungen stark reduzieren<sup>11)</sup> (z. B. werden Hg-, Au-, Ag-Ionen momentan zu den Metallen, Kupfer(II)-Salze<sup>12)</sup> dagegen nur zu Kupfer(I)-Salzen reduziert) sowie mit Eisen-, Nickel- und Mangansalzen Hexacidokomplexe<sup>13)</sup> bilden. Wenn auch definierte Formaldoximkomplexe des Kupfers nicht bekannt sind, schließt dies nicht aus, daß bei obiger Aldehydsynthese intermediär Kupfer(II)- und durch Reduktion Kupfer(I)-acidokomplexe des Formaldoxims bzw. auch Kupferkomplexe des Thiazol-2-aldoxims nebeneinander auftreten. Damit würde zugleich der schwankende Kupfergehalt der von uns isolierten, graugrün gefärbten Produkte eine gewisse Erklärung finden.

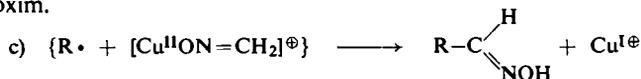
Da in salzsaurer Lösung neben den Aldehyden die 2-Chlor-thiazole entstehen, möchten wir annehmen, daß auch die Aldehydsynthese im Sinne der SANDMEYER-Reaktion verläuft, die nach neueren Anschauungen<sup>14)</sup> nicht durch Kupfer(I)-Komplexe, sondern Kupfer(I)-Salze katalysiert wird. Auf Grund der Anwesenheit von Kupfer(I)-Ionen im Reaktionsknäuel dürfte sich auch hier aus dem Diazoniumsalz und Formaldoxim folgender Primärkomplex (R = Thiazolyl-(2)-Rest) bilden.



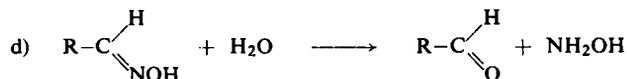
Nach der Auffassung von W. WATERS<sup>15)</sup> besteht der besondere Vorteil der Kupfer(I)-Verbindungen darin, daß das lockere Valenzelektron des Metallions mit dem Diazoniumion im Primärkomplex reagiert. Hierbei entsteht unter Stickstoffabspaltung ein Thiazolyl-(2)-Radikal, das jedoch nicht als freies, sondern als „Durchgangsradikal“<sup>16)</sup> zu betrachten ist.



Das Thiazolyl-(2)-Radikal stabilisiert sich dann in folgender Weise zum Thiazol-2-aldoxim.



In der letzten Reaktionsphase erfolgt die Hydrolyse des Aldoxims zum Aldehyd.



11) R. SCHOLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 577 [1891].

12) W. R. DUNSTAN und A. L. BOSSI, J. chem. Soc. [London] **73**, 353 [1898].

13) K. A. HOFMANN und U. ERHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1457 [1913]; vgl. F. HEIN, Chem. Koordinationslehre, S. 113, S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1950.

14) E. PFEIL, Angew. Chem. **65**, 155 [1953]. 15) J. chem. Soc. [London] **1942**, 266.

16) Vgl. L. HORNER und F. HÜBENETT, Chem. Ber. **85**, 806 [1952].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Herstellung einer ca. 10-proz. Formaldoximlösung:* Man erhitzt 12.3 g *Hydroxylaminsulfat* (0.15 Mol) (bzw. 10.5 g *Hydroxylaminchlorid*) mit 4.5 g *Paraformaldehyd* (0.15 Mol) in 68 ccm Wasser, bis eine klare Lösung entstanden ist, puffert mit 21 g Natriumacetat ab und hält noch 10 Min. unter Rückfluß im Sieden.

*Thiazol-aldehyd-(2) (1a):* a) 10 g *2-Amino-thiazol* (0.1 Mol) werden in 100 ccm 5 n HCl gelöst und mit 6.9 g *Natriumnitrit* bei  $-10^\circ$  diazotiert. Dann läßt man die Diazoniumchloridlösung langsam unter Rühren in eine aus ca. 10-proz. *Formaldoximlösung* (1.5 Äquivv.), 500 ccm Wasser, 5 g *Kupfer(II)-sulfat*/0.8 g *Natriumsulfat* und 70 g Natriumacetat bereitete Lösung fließen. Hierbei darf die Reaktionstemperatur  $20^\circ$  nicht überschreiten. Unter Stickstoffentwicklung und starker Schaumbildung scheidet sich ein flockiges, graugrünes, kupferhaltiges Produkt aus, das nach beendeter Reaktion abgesaugt und mit Wasser und Methanol gewaschen wird. — Die verbleibende Reaktionslösung versetzt man mit verd. HCl bis zur Kongoreaktion, fügt 96 g *Eisen(III)-ammoniumsulfat* hinzu und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Im Destillat der anschließend durchgeführten Wasserdampfdestillation reichert sich am Boden ein Öl an, das abgetrennt wird. Es siedet nach zweimaliger Destillation bei  $144^{17)}$  und erweist sich als 2-Chlor-thiazol (Ausb. 2.3 g = 20% d. Th.).

Das restliche Wasserdampfdestillat wird vorsichtig mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mehrmals ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers verbleibt ein gelbes, eigenartig riechendes Öl, das in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Eine geringe Menge dieses Öls konnte auch aus dem obengenannten graugrünen Produkt durch Behandlung mit Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und anschließende Wasserdampfdestillation isoliert werden. Gesamtausb. an *1a* 0.9 g (8% d. Th.). Sdp.<sub>3</sub> 36–37°.

b) Nimmt man die Diazotierung des *2-Amino-thiazols* in 5 n  $H_2SO_4$  vor und führt die gleichen Operationen aus, so läßt sich *1a* in ca. 10-proz. Ausb. isolieren.

*Phenylhydrazon von 1a:* 1.1 g *1a* (0.01 Mol) werden in 20 ccm Äthanol/0.1 ccm Eisessig gelöst und mit 1.08 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 5 Min. erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Äthanol/Wasser bei  $120^\circ$  schmelzen. Ausb. 1.85 g (91% d. Th.).

$C_{10}H_9N_3S$  (203.3) Ber. C 59.09 H 4.46 N 20.68 S 15.77

Gef. C 59.06 H 4.68 N 20.57 S 15.69

*Thiosemicarbazon von 1a:* 1.1 g *1a* in 20 ccm Äthanol werden mit 1.28 g *Thiosemicarbazidhydrochlorid* (0.01 Mol) in 10 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann fügt man 1.4 g Natriumacetat hinzu und saugt den krist. Niederschlag ab. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man blaßgelbe Blättchen, Schmp.  $198^\circ$ . Ausb. 1.5 g (80% d. Th.).

$C_5H_6N_4S_2$  (186.3) Ber. S 34.43 Gef. S 34.17

*5-Methyl-thiazol-aldehyd-(2) (1b):* 11.4 g *2-Amino-5-methyl-thiazol* (0.1 Mol) werden in 100 ccm 5 n  $H_2SO_4$  gelöst und mit 6.9 g *Natriumnitrit* bei  $-5^\circ$  diazotiert. Die Diazoniumsulfatlösung läßt man unter Rühren in die aus der 1.5fach äquivalenten Menge 10-proz. *Formaldoximlösung*, 500 ccm Wasser, 70 g Natriumacetat, 5 g *Kupfer(II)-sulfat*/0.8 g *Natriumsulfat* bestehenden Reaktionslösung bei  $20^\circ$  langsam unterhalb der Oberfläche zufließen. Nach 2 Stdn. versetzt man mit verd.  $H_2SO_4$  bis zur Kongoreaktion, erhitzt das Reaktionsgemisch mit 96 g *Eisen(III)-ammoniumsulfat* 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert mit Wasserdampf. Das Destillat (ca. 1 l) wird mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, ausgeäthert und der

<sup>17)</sup> P. SCHATZMANN, Liebigs Ann. Chem. 261, 10 [1891].

Äther verdampft. Es hinterbleibt ein widerlich riechendes, gelbes Öl: *Ib*. Ausb. 1.8 g (14.1% d. Th.). Zur Reinigung wird es i. Vak. destilliert, Sdp.<sub>3</sub> 49–50°.

*Phenylhydrazon von Ib*: 1.3 g *Ib* (0.01 Mol) werden mit 1.08 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) in Äthanol/Eisessig 5 Min. erhitzt. Beim Erkalten fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol bei 133° schmelzen. Ausb. 1.8 g (83% d. Th.).

$C_{11}H_{11}N_3S$  (217.3) Ber. C 60.80 H 5.11 N 19.34 S 14.75  
Gef. C 60.45 H 4.83 N 19.26 S 14.87

*Semicarbazon von Ib*: 1.3 g *Ib* (0.01 Mol) werden mit 1.12 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) und 1.4 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol 5 Min. erhitzt. Der nach einigen Stdn. bei 0° ausfallende krist. Niederschlag bildet nach dem Umlösen aus wäbr. Äthanol farblose Prismen, Schmp. 209°. Ausb. 1.3 g (70% d. Th.).

$C_6H_8ON_4S$  (184.2) Ber. C 39.12 H 4.38 N 30.42 S 17.40  
Gef. C 39.35 H 4.23 N 30.29 S 17.48

*Thiosemicarbazon von Ib*: 1.3 g *Ib* und 1.3 g *Thiosemicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) werden in 30 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser 1 Stde. erhitzt und dann mit 1.4 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Der in der Kälte ausfallende Niederschlag bildet nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol gelbe Stäbchen, Schmp. 207°. Ausb. 1.2 g (60% d. Th.).

$C_6H_8N_4S_2$  (200.3) Ber. N 27.98 Gef. N 27.96

*4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazon von Ib (Iib)*: a) 1.3 g *Ib* und 1.9 g *4-Phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazin*<sup>9)</sup> (0.01 Mol) werden in 25 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und die Lösung mit Wasser versetzt. Der ausfallende Niederschlag bildet nach dem Umlösen aus wäbr. Äthanol tieforangefarbene Nadeln. Schmp. 184°. Ausb. 1.9 g (63.2% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_4S_2$  (300.4) Ber. C 55.97 H 4.03 Gef. C 55.98 H 4.05

b) 1 g *5-Methyl-thiazol-aldehyd-(2)-thiosemicarbazon* (0.005 Mol) und 1 g  $\omega$ -*Brom-acetophenon* (0.005 Mol) werden in 20 ccm Äthanol 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, die Lösung filtriert und in der Kälte mit 0.7 g Natriumacetat versetzt. Man isoliert tieforangefarbene Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) 184°.

*4.5-Dimethyl-thiazol-aldehyd-(2) (Ic)*: 12.8 g *2-Amino-4.5-dimethyl-thiazol* (0.1 Mol) werden in 100 ccm 5*n*  $H_2SO_4$  wie üblich diazotiert. Die Umsetzung mit der *Formaloximlösung* in Gegenwart von *Kupfer(II)-sulfat/Natriumsulfit* und die anschließende Aufarbeitung erfolgt wie bei *Ib*. Aus Äther hinterbleibt ein unangenehm riechendes, gelbes Öl, das durch Destillation i. Vak. gereinigt wird. Ausb. 1.9 g *Ic* (13.5% d. Th.). Sdp.<sub>3</sub> 62°.

*Phenylhydrazon von Ic*: 1.4 g *Ic* (0.01 Mol) werden in 20 ccm Äthanol unter Zugabe von 0.1 ccm Eisessig mit 1.08 g *Phenylhydrazin* (0.01 Mol) 5 Min. erwärmt. Der auf Zugabe von Wasser ausfallende Niederschlag gibt nach dem Umlösen aus wäbr. Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 65°. Ausb. 1.95 g (84.3% d. Th.).

$C_{12}H_{13}N_3S$  (231.3) Ber. C 62.31 H 5.66 N 18.17 S 13.86  
Gef. C 62.40 H 5.45 N 18.11 S 13.65

*Semicarbazon von Ic*: 1.4 g *Ic* werden mit 1.12 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) und 1.4 g Natriumacetat in Äthanol/Wasser erhitzt. Der bei 0° ausfallende krist. Niederschlag wird aus wäbr. Äthanol umkristallisiert. Man erhält farblose Prismen, Schmp. 214°. Ausb. 1.5 g (75.6% d. Th.).

$C_7H_{10}ON_4S$  (198.2) Ber. C 42.41 H 5.08 N 28.26 S 16.17  
Gef. C 42.18 H 5.18 N 28.50 S 16.27

*Thiosemicarbazon von Ic*: Aus 1.4 g *Ic* und 1.28 g *Thiosemicarbazid-hydrochlorid* (0.01 Mol) erhält man in üblicher Weise gelbe Stäbchen, Schmp. 224°. Ausb. 1.3 g (60.6% d. Th.).

$C_7H_{10}N_4S_2$  (214.3) Ber. C 39.23 H 4.70 N 26.15 S 29.92  
Gef. C 39.34 H 4.61 N 25.81 S 29.72

*4.5-Dimethyl-thiazolyl-(2)-hydrazon von Ic (IIc)*: a) 1.4 g *Ic* werden in 20 ccm Äthanol mit 1.42 g *4.5-Dimethyl-thiazolyl-(2)-hydrazin*<sup>9)</sup> (0.01 Mol) 20 Min. erwärmt. Auf Zugabe von Wasser fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus wäbr. Äthanol bei 217° schmelzen. Ausb. 1.85 g (69.5% d. Th.).

$C_{11}H_{14}N_4S_2$  (266.4) Ber. C 49.60 H 5.30 N 21.04 Gef. C 49.50 H 5.19 N 21.12

b) Durch Kondensation molarer Mengen von *4.5-Dimethyl-thiazol-aldehyd-(2)-thiosemicarbazon* und *3-Brom-butanon-(2)* erhält man gelbe Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz aus a) 217°.

RUDOLF TSCHESCHE und ULRICH DÖLBERG

Über pflanzliche Herzgifte, XXXIII<sup>1)</sup>

ZUR KENNTNIS DER BUFADIENOLID-GLYKOSIDE  
AUS *BOWIEA VOLUBILIS* HARVEY

Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg  
(Eingegangen am 18. Juli 1957)

Aus einem in Deutschland gewachsenen Muster von *Bowiea volubilis* H. konnte durch Verhinderung der Selbstfermentation Gluco-bovosid A isoliert werden. Der Zucker in den früher beschriebenen Bovotoxinen wurde als Thevetose ermittelt.

Die Untersuchung der herzwirksamen Inhaltsstoffe der Zwiebeln von *Bowiea volubilis* Harvey wird durch den Umstand besonders erschwert, daß die Muster dieser Droge aus bisher nicht bekannten Gründen sich in ihren Inhaltsstoffen in Art und Menge ganz wesentlich unterscheiden. Während wir aus einer südafrikanischen Sorte aus der Gegend von Umzinto, südlich Durban, die früher beschriebenen<sup>2)</sup> „Bovotoxine“, zusammen mit Bovochrysoid und Bovopurpurosid, in guter Ausbeute gewinnen konnten, erbrachten neue Sendungen aus derselben Gegend nur unbefriedigende Ergebnisse<sup>3)</sup>. Vielfach war ein Bufadienolidgehalt nur gerade nachweisbar. Schon A. KATZ<sup>3)</sup> hat auf den unterschiedlichen Gehalt der Droge verschiedener

1) XXXII. Mittell.: R. TSCHESCHE, S. WIRTZ und G. SNATZKE, Chem. Ber. **88**, 1619 [1955].

2) R. TSCHESCHE, H.-W. SARAU und K. SELLHORN, Chem. Ber. **88**, 1612 [1955].

3) Helv. chim. Acta **36**, 1344, 1417 [1953]; **33**, 1420 [1950]; vgl. auch **37**, 451, 833 [1954]; **38**, 1565 [1955] und **40**, 487 [1957]; sowie Pharmac. Acta Helvetiae **29**, 77, 369 [1954], Experientia [Basel] **12**, 285 [1956].

\*) Wir möchten auch hier Herrn Dr. K. K. CHEN, Indianapolis, für die Überlassung mehrerer Muster südafrikanischer Zwiebeln sehr herzlich danken. Ebenso erhielten wir ein solches Muster durch die Firma KNOLL AG., Ludwigshafen a. Rh., für das wir auch hier unseren besonderen Dank ausdrücken möchten.