

Zusammenfassung.

Umsetzung von Strophanthidin (VI) mit amorpher Acetobrom-D-lyxose und Ag_2CO_3 nach der von *Meystre & Miescher* angegebenen Variante der *Königs-Knorr*-Methode und anschliessende Verseifung lieferte krist. Strophanthidin- α -D-lyxosid (IX), das durch ein krist. Triacetat (X) charakterisiert wurde.

Verschiedene Versuche, durch Variation des Verfahrens zum Strophanthidin- β -D-lyxosid (I) zu gelangen, führten nicht zum Ziel; es wurde stets nur IX in wechselnden Ausbeuten und kleine Mengen von Nebenprodukten erhalten. Trotzdem besteht die Möglichkeit, dass I entstanden ist, aber nicht kristallisiert isoliert werden konnte.

Die Frage, ob Desglucocheirotxin die Formel I besitzt, bleibt unentschieden.

Pharmazeutische und Organisch-chemische Anstalt
der Universität Basel.

13. Die Konstitution des Alkaloids Artabotrin (Iso-corydin)

von E. Schlittler und H. U. Huber.

(28. XI. 51.)

Für das Alkaloid Artabotrin ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$) aus *Artabotrys suaveolens* Bl. (N. O. Anonaceae) ist von *Barger & Sargent*¹⁾ die für Aporphinalkaloide ungewöhnliche Struktur I aufgestellt worden. Die beiden Autoren beobachteten, dass ein Sauerstoffatom als acetylierbare Hydroxylgruppe vorliegt, und da diese nur durch nascierendes Diazomethan methylierbar war, sprachen sie dieser Hydroxylgruppe nicht-phenolischen Charakter zu. In der Literatur sind aber bei den Aporphinalkaloiden Fälle bekannt, wo phenolische Hydroxylgruppen nur unter erschwerten Bedingungen mit Diazomethan methyliert werden können²⁾. Die anormale Konstitution I schien ferner durch die Tatsache gestützt, dass Artabotrinmethin bei der Salpetersäureoxydation keine Mellophansäure zu liefern schien, wie dies bei den Aporphinalkaloiden sonst der Fall ist³⁾. Weiterhin haben *Barger & Sargent* bei der Permanganatoxydation eine Lactonmonocarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6$ mit zwei Methoxylgruppen isoliert, für die sie die Konstitution II vorschlagen.

¹⁾ *G. Barger & L. J. Sargent*, Soc. 1939, 991.

²⁾ *G. Barger & A. Girardet*, Helv. 14, 493 (1931); vgl. *J. Gudamer*, Arch. Pharm. 249, 643 (1911).

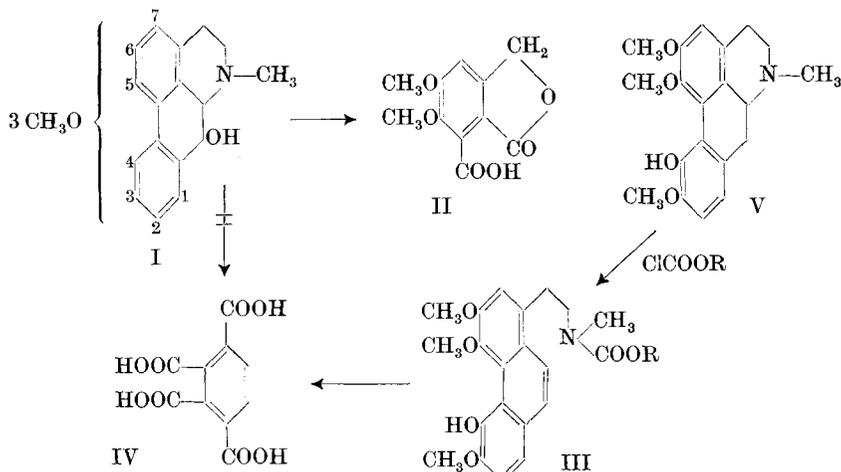
³⁾ *K. Warnat*, B. 58, 2768 (1925).

Da durch die oben erwähnte Arbeit die Konstitution des Artabotrin nicht geklärt war und einige chemische Befunde (u. a. eine positive *Pellagri*-Reaktion¹⁾) und besonders die Resultate der spektroskopischen Untersuchung in eine andere Richtung wiesen, haben wir uns nochmals mit dem Artabotrin befasst. Das Material für unsere Untersuchungen wurde uns freundlicherweise von Dr. *L. J. Sargent* (Bethesda, Md., USA.) zur Verfügung gestellt.

Zur Festlegung der Aporphinstruktur wurde zuerst die Salpetersäureoxydation wiederholt. Wir haben dafür nicht das Methin, sondern das Urethan III oxydiert, das man bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf die freie Base erhält²⁾.

Bei dieser Oxydation erhielten wir ohne Schwierigkeiten Mellophansäure IV, die als Tetramethylester mit authentischen Präparaten aus Pukatein und Actinodaphnin identifiziert wurde. Mit der Isolierung der Mellophansäure war bewiesen, dass das Artabotrin ein normales Aporphinalkaloid ist, und dass in Stellung 10 (vgl. Formel I) keine alkoholische Hydroxylgruppe haften kann.

Nach unsern heutigen Kenntnissen stehen bei den Aporphinalkaloiden nur die Stellen 2, 3, 4, 5 und 6 als Substitutionsorte zur Verfügung, d. h. es kann sich bei 4 Substituenten nur um ein Alkaloid des Glaucintyps (2, 3, 5, 6) oder des Corytuberintyps (3, 4, 5, 6) handeln. Bei eingehendem Vergleich der physikalischen Daten wurde beobachtet, dass diejenigen von Iso-corydin und Artabotrin sehr ähnlich waren, und beim Vergleich mit authentischem Iso-corydin³⁾ wurde festgestellt, dass Iso-corydin (V) und Artabotrin tatsächlich identisch sind.



¹⁾ *J. Gadamer*, Arch. Pharm. **249**, 508 (1911).

²⁾ *J. Gadamer & F. Knoch*, Arch. Pharm. **259**, 135 (1921).

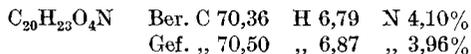
³⁾ Wir sind den Herren Prof. Dr. *H. Böhme*, Direktor des pharm. chem. Instituts, Marburg/Lahn, Prof. Dr. *F. Wessely*, chem. Univ. Labor. Wien, und Prof. *R. Manske*, Dominion Rubber Co., Guelph (Ontario, Kanada) für authentisches Vergleichsmaterial zu grossem Dank verpflichtet.

	Artabotrin	Iso-corydin	
Smp. der freien Base .	185—186°	185°	Mischsmp. 185°
Dreh. der freien Base .	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D^{15} = +194,8^0 \\ \text{(CHCl}_3\text{)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha]_D^{20} = +195,3^0 \\ \text{(CHCl}_3\text{)} \end{array} \right.$	
Smp. des Jodmethylats	223—224°	224—225° ¹⁾	Mischsmp. 223—225°
Smp. des Urethans III	110—112°	110—112°	Mischsmp. 110—112°

Nach den Befunden von *Barger & Sargent* ist das Artabotrin der Methyläther des Suaveolins. Die physikalischen Konstanten des Suaveolins stimmen nicht mit denjenigen des Corytuberins (4,5-Dihydroxy-3,6-dimethoxyaporphin) überein, so dass dem Suaveolin entweder die Konstitution eines 3,4-Dihydroxy-5,6-dimethoxy- oder eines 4,6-Dihydroxy-3,5-dimethoxyaporphins zukommen muss.

Experimenteller Teil.

Analyse des Artabotrin. Artabotrin krist. aus Aceton in farblosen Rhomboedern, die jedoch am Licht bräunlich werden. Smp. 185—186°, Mischsmp. mit iso-Corydin ohne Depression.



Artabotrin-jodmethylat. Die Lösung der freien Base in Methanol wurde mit Methyljodid bei Zimmertemperatur stehengelassen. Smp. 223—224°.

Einwirkung von Chlorameisensäure-äthylester. 0,2 g Artabotrin wurden in 30 cm³ Chloroform gelöst. Zu der auf 0° gekühlten Lösung wurden innerhalb einer Std. zweimal je 0,12 cm³ Chlorameiseneester und 13,6 cm³ 0,1-n. Sodalösung unter kräftigem Schütteln zugegeben. Das Chloroform wurde abgetrennt, mit 2-n. HCl und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand krist. beim Stehenlassen in Äther über Nacht. Umkrist. aus Alkohol ergab einen Smp. von 110—112°. Ausbeute 85%. Der Mischsmp. mit der auf gleiche Weise gewonnenen Substanz aus Iso-corydin zeigte keine Depression.

Oxydation mit Salpetersäure. 220 mg des durch die Einwirkung von Chlorameiseneester gewonnenen Urethans wurden mit konz. Salpetersäure oxydiert. Die ausfallende Säure wurde mit Diazomethan verestert. Der erhaltene Ester schmolz, mit Mellophansäure-tetramethylester aus Pukatein oder Actinodaphnin gemischt, ohne Depression bei 129—131°.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, dass das Alkaloid Artabotrin mit Iso-corydin identisch ist. Der Name „Artabotrin“ ist aus der Literatur zu streichen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ In einer Arbeit von *J. Gadamer*, Arch. Pharm. **249**, 678 (1911) wurde ein Smp. von 213—214° angegeben.