

234. Umwandlung von Calebassen- und Strychnos-Alkaloiden unter der Einwirkung verdünnter Säuren.

14. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen und verwandte Verbindungen von **H. Asmis, E. Bächli, H. Schmid und P. Karrer.**

(16. IX. 54.)

Leicht verlaufende Umwandlungen, namentlich unter der Wirkung von Säuren, sind in der Gruppe der Calebassen- und Strychnos-Alkaloide schon mehrfach beobachtet worden. So haben *H. Wieland* und Mitarbeiter¹⁾ aus Toxiferin-II-pikrat unter der Einwirkung von verdünnter Salzsäure das isomere Toxiferin IIa erhalten, welches bei der Adsorption an Aluminiumoxyd in ein weiteres Isomeres IIb überging. Die Überführung von C-Toxiferin II (Synonyma Calebassin und C-Strychnotoxin I) in C-Toxiferin IIa wurde von *Th. Wieland & H. Merz* durch geringe Mengen Eisessig oder methanolischer Salzsäure erzielt²⁾. Auch die Verwandlung von C-Toxiferin IIa in II gelang leicht; diese beiden ineinander überführbaren Formen besitzen praktisch identische Absorptionsspektren.

Vor kurzem³⁾ beschrieben wir die Umwandlung des Calebassenalkaloids Fluorocurin in das Calebassen-Alkaloid Mavacurin.

Wir berichten im folgenden über weitere Beispiele dieser Art. In allen Fällen spielten sich die Umlagerungen in schwach mineral-saurer Lösung ab. Da bei der Isolierung der Alkaloide die Fällung der Reineckate jeweils in leicht salzsaurem Medium ausgeführt worden ist, erscheint es möglich, dass die von uns beobachteten Umwandlungsprodukte in den als Ausgangsmaterial verwendeten Rinden bzw. Calebassen nicht oder nur in geringerer Menge vorhanden waren und sich teilweise erst bei der Aufarbeitung aus ihren Muttersubstanzen bildeten.

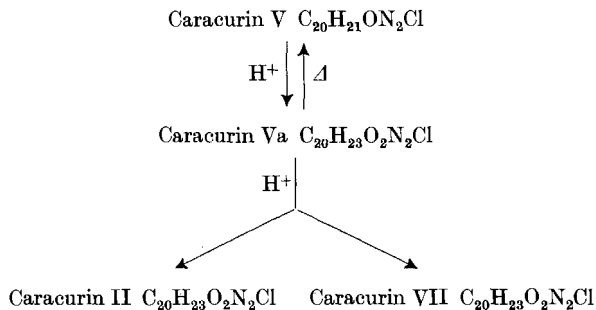
1. Umwandlung von Caracurin V in die Caracurine Va, II und VII. Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Hauptalkaloid der von uns untersuchten Strychnos-toxifera-Rinde, Caracurin V, ist ausserordentlich säureempfindlich. Mit verdünnten Mineralsäuren, aber auch schon in verdünnter Ameisen- oder Essigsäure, erleidet es eine Umlagerung. Die Endprodukte sind die beiden auch aus der Rinde isolierten Caracurine II und VII. Als höchst instabiles Zwischenprodukt konnten wir einen Stoff isolieren, der ein UV.-Spektrum vom C-Toxiferin-Typus mit dem dafür charak-

¹⁾ A. **547**, 156 (1941).

²⁾ A. **580**, 204 (1953). Vgl. auch B. **85**, 735 (1952).

³⁾ *H. Bickel, E. Giesbrecht, J. Kebrle, H. Schmid & P. Karrer*, *Helv.* **37**, 553 (1954).

teristischen Maximum bei $292\text{ m}\mu$ besitzt. Aus diesem Zwischenprodukt, das wir als Caracurin Va bezeichnen, bilden sich durch Säureeinwirkung die obengenannten Caracurine II und VII; durch Erhitzen kann man aus ihm wieder Caracurin V zurückgewinnen. Da sich ferner Caracurin II und Caracurin VII durch Säure nicht ineinander umwandeln lassen, kann man die Umlagerungen in folgendem Schema zusammenfassen:



Die Umwandlung von Caracurin V in Va scheint sich, wie die Analysen der Pikrate zeigen, unter Anlagerung von 1 Mol H_2O zu vollziehen.

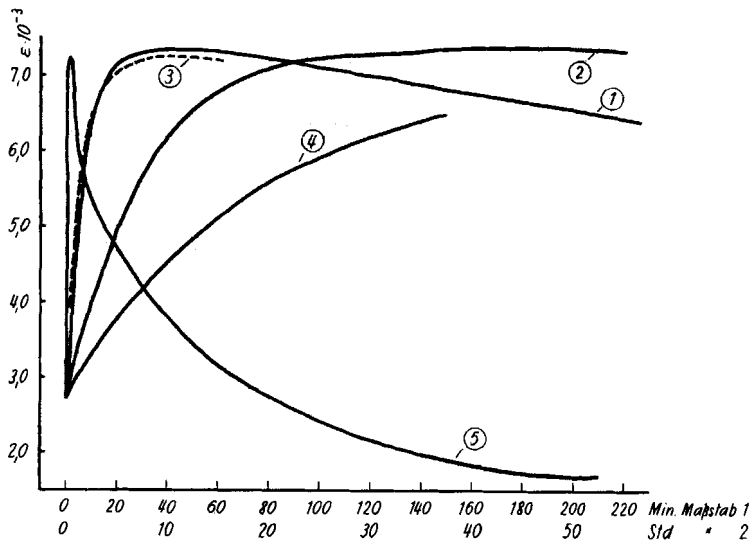
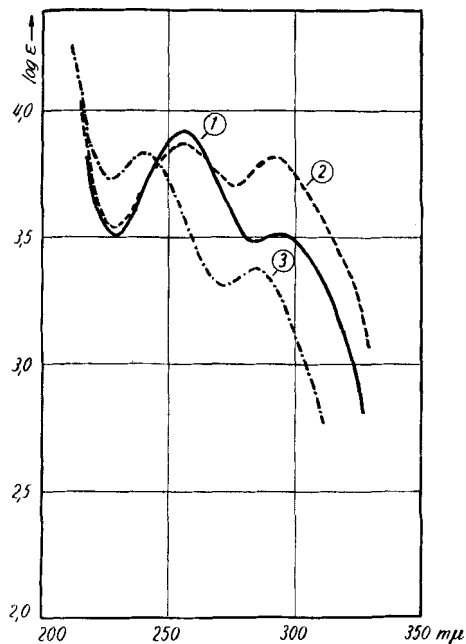


Fig. 1.

Kurve 1:	Caracurin-V-hydrochlorid	in 0,05-n. H_2SO_4	} Maßstab 1
Kurve 2:	"	in 0,005-n. H_2SO_4	
Kurve 3:	"	in 10-proz. HCOOH	
Kurve 4:	"	in 10-proz. CH_3COOH	
Kurve 5:	"	in 0,05-n. H_2SO_4	

Wir haben diese Umlagerungen zuerst spektroskopisch und papierchromatographisch verfolgt, um sie dann in präparativem Maßstab auszuführen. Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Extinktion bei $292\text{ m}\mu$ einer Lösung von Caracurin V in verschiedenen Säuren. Nach schnellem Ansteigen durchläuft die Kurve ein Maximum, um dann langsamer wieder abzufallen und schliesslich einen nahezu konstanten Wert zu erreichen. Fig. 2 zeigt den totalen Verlauf des Spektrums in verschiedenen Stadien der Umlagerung.



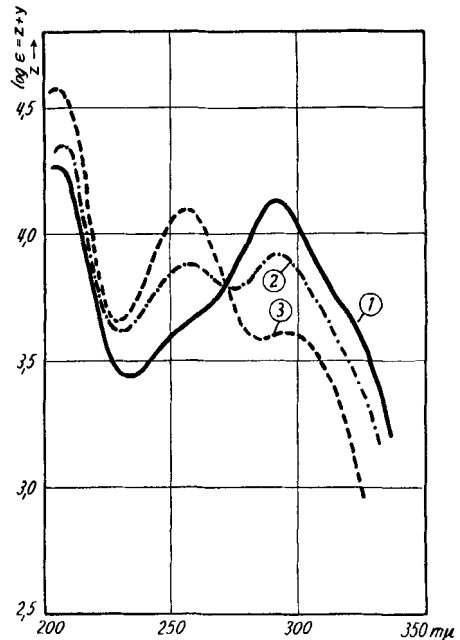
- Kurve 1: Caracurin-V-hydrochlorid
in H_2O
Kurve 2: Caracurin-V-hydrochlorid
in 0,05-n. H_2SO_4 nach 1 Std.
Kurve 3: Caracurin-V-hydrochlorid
in 0,05-n. H_2SO_4 nach 216 Std.

Fig. 2.

Nimmt man C-Alkaloid H als Vertreter der C-Toxiferengruppe, so berechnet sich für das Mischspektrum mit dem höchsten Extinktionswert bei $292\text{ m}\mu$ ein Gehalt von ca. 30% an C-toxiferinähnlichem Zwischenprodukt. Wir führten darauf die Umwandlung mit 100 mg Caracurin V aus, brachen sie nach Erreichen des Maximums durch Zugabe von Bariumcarbonat ab, führten das Gemisch in die Hydrochloride über und chromatographierten an Cellulosepulver. Das neue Umlagerungsprodukt erschien in Filterpapierchromatogrammen als langsamer als das Ausgangsmaterial wandernder Fleck.

Ein aus einem derartigen Filterpapierchromatogramm eluierter Fleck des Umlagerungsproduktes zeigte ein für die C-Toxiferin-Gruppe typisches Spektrum (Fig. 3, Kurve 1). Nach Fällung des Pikrates mit einer konzentrierten Natriumpikratlösung und Kristallisation aus siedendem Wasser-Aceton erhielten wir orangegelbe Nadeln. Hiervon

wurde eine Probe 8 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Das Pikrat wurde hierauf in das Hydrochlorid übergeführt und dieses papierchromatographisch zerlegt. Hierbei trat Trennung in 2 Substanzen ein. Der rascher wandernde Fleck erwies sich auf Grund des UV.-Spektrums mit Caracurin V identisch, der langsamer wandernde Fleck bestand aus Caracurin Va (vgl. Fig. 3). Somit ist die gegenseitige Umwandlung von Caracurin V und Va möglich. Die Annahme liegt nahe, dass der Übergang von Caracurin V in Va eine Hydratisierung, der umgekehrte Vorgang die entsprechende Dehydratisierung darstellt, was auch mit den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Substanzen übereinstimmen würde.



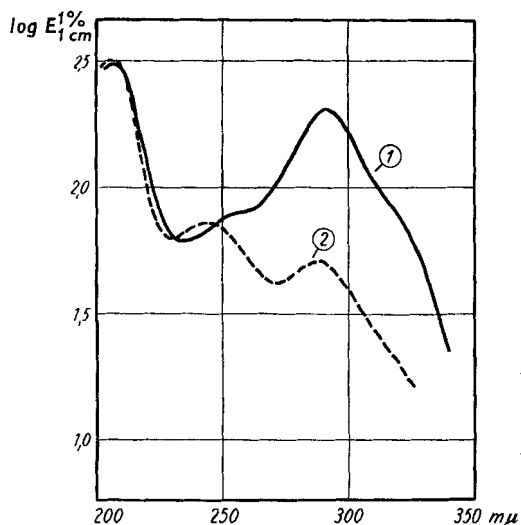
- Kurve 1: Caracurin-Va-hydrochlorid, eluiert aus Papierchromatogramm, $y = ?$
 Kurve 2: Hydrochlorid aus Caracurin-Va-pikrat, 8 Std. bei 50° getrocknet. $c = 0,815 \cdot 10^{-5}$ -m., $M = 551,50$, $y = 0$.
 Kurve 3: Caracurin-V-hydrochlorid, eluiert aus Papierchromatogramm, $y = ?$

Fig. 3.

Zur Gewinnung der beiden Endprodukte der Umwandlung wurde eine Lösung von Caracurin V 96 Std. in verdünnter Schwefelsäure stehengelassen. Nach Neutralisation mit Bariumcarbonat, Überführung in die Hydrochloride und Chromatographie wurden zwei Stoffe als Pikrate kristallisiert, die mit den Caracurinen II und VII identifiziert werden konnten.

Caracurin VII besitzt eine charakteristische orangegelbe Cerisulfatreaktion und einen relativ hohen Rc-Wert. Sein Spektrum ist das eines kurzweilig absorbierenden Indolins und zeigt in saurer Lösung einen charakteristischen Abfall der Extinktion. Caracurin II dagegen ist ein Vertreter der kurzwandernden B,C,D-Gruppe mit violetter Cerisulfatreaktion.

2. Umwandlung von Caracurin VI durch Säure. Ein weiteres Beispiel dieses Umwandlungstyps fanden wir auch beim Caracurin VI, ebenfalls einem Vertreter des C-Toxiferin-Typus. In Fig. 4 sind die Spektren vor und nach 14stündiger Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure abgebildet. Kurve 2 zeigt schon deutlich das Auftreten eines Spektrums der B,C,D-Alkaloidgruppe. Im Papierchromatogramm des Umlagerungsgemisches wurden wiederum zwei Flecken, ein schnell wandernder, mit orangegelber Cerisulfatreaktion, und ein langsam wandernder, mit violetter Cerisulfatreaktion, sichtbar.



Kurve 1: Caracurin-VI-hydrochlorid
in H_2O , $c = 6,12 \cdot 10^{-3} \%$
Pikrat
Kurve 2: Caracurin-VI-hydrochlorid
in 0,05-n. H_2SO_4 nach 14 Std.

Fig. 4.

3. Umwandlung von D-Dihydro-toxiferin I in C-Alkaloid D. Ein drittes Beispiel einer Umwandlung eines Calebassenalkaloids der C-Toxiferin-Gruppe in ein solches der B,C,D-Gruppe ist die Umwandlung des C-Alkaloids C-Dihydro-toxiferin I¹⁾ in das C-Alkaloid D²⁾ durch sehr verdünnte Salzsäure. Diese Umwandlung war nach 8 Tagen beendet. Fig. 5 zeigt die Spektren des Ausgangsmaterials (C-Dihydro-toxiferin I) (Kurve a) der Substanz nach 24stündiger Einwirkung der Säure (Kurve b), der Verbindung nach 8 tägiger Säurebehandlung und papierchromatographischer Reinigung (Kurve c) sowie das Spektrum des Calebassenalkaloids D (Kurve d), mit dem das Umwandlungsprodukt auch in allen anderen Eigenschaften übereinstimmte.

¹⁾ H. Wieland, K. Bähr & B. Witkop, A. **547**, 156 (1941); H. Schmid, J. Kehrle & P. Karrer, Helv. **35**, 1864 (1952); J. Kehrle, H. Schmid, P. Waser & P. Karrer, Helv. **36**, 102 (1953).

²⁾ H. Schmid, J. Kehrle & P. Karrer, Helv. **35**, 1864 (1952).

Als Zwischenprodukt der Umwandlung von C-Dihydro-toxiferin I in C-Alkaloid D tritt eine Substanz auf, die durch eine orange Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat ausgezeichnet ist und einen viel grösseren Rf-Wert besitzt als das Ausgangsmaterial. Sie wurde noch nicht rein isoliert¹⁾.

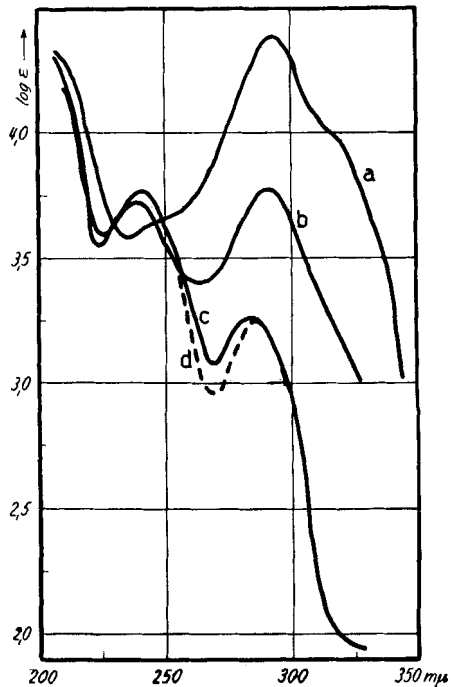


Fig. 5.

Umlagerung von C-Dihydro-toxiferin
in ca. 0,03-n. HCl.

Kurve a: sofort nach dem Ansäuern

Kurve b: nach 22 Std.

Kurve c: nach 8 Tagen aus Papier-
chromatogramm eluiert

Kurve d: C-Alkaloid D, $c = 5,59 \cdot 10^{-5}$ -m.,
MG = 342

Welcher chemische Vorgang sich bei der Umwandlung von C-Dihydro-toxiferin I in C-Alkaloid D abspielt, bedarf weiterer Untersuchung. Die wahrscheinlichste Bruttoformel für C-Alkaloid D ist $C_{20}H_{23}ON_2^{+2)}$. Für C-Dihydro-toxiferin I wurde eine sauerstofffreie Zusammensetzung $C_{20}H_{23}N_2^{+3)}$ angegeben. Falls diese in $C_{20}H_{21}N_2^{+}$ abgeändert werden dürfte, was noch zu untersuchen ist⁴⁾, könnte die Umwandlung von C-Dihydro-toxiferin I in C-Alkaloid D mit der Aufnahme von 1 Mol H_2O verbunden sein.

4. C-Toxiferin I. Auch C-Toxiferin I erfährt unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren eine Veränderung, wobei mindestens zwei neue Verbindungen entstehen. Diese Umwandlungen sollen noch einer eingehenderen Untersuchung unterworfen werden.

¹⁾ H. Wieland und Mitarbeiter, A. **547**, 164 (1941), hatten bereits die Einwirkung von Säure auf C-Dihydro-toxiferin I untersucht und festgestellt, dass beim Erwärmen des Chlorids in 2-n. Salzsäure auf dem Wasserbad eine dunkelbraune Lösung entsteht, aus der kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden konnte.

²⁾ Helv. **36**, 102 (1953). Ferner neu durchgeführte Analysen.

³⁾ H. Wieland et al., A. **547**, 163 (1941).

⁴⁾ Unsere frühere Analyse (Helv. **36**, 120 (1953)) eines wasserhaltigen Chlorids wäre mit dieser Formel vereinbar.

Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil.

1. Umwandlung von Caracurin V in Caracurin Va, II und VII. Betreffs Ausführung der Filterpapier- und Cellulosepulverchromatogramme siehe ¹⁾.

a) *Isolierung von Caracurin Va*: 100 mg Caracurin-V-hydrochlorid wurden in 130 ml 0,05-n. Schwefelsäure gelöst. An Proben, die in Zeitabständen von 5–10 Min. entnommen waren, wurden die Extinktionen bei 292 m μ bestimmt. Nach etwa 30 Min. war das Maximum der Extinktion erreicht. Durch Zugabe von festem Bariumcarbonat hat man die Lösung neutralisiert, 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, zentrifugiert und dekantiert. Der Niederschlag wurde noch zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Die vereinigten Lösungen haben wir im Vakuum bei 40° zur Trockene eingedampft, den Rückstand in abs. Methanol aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut zur Trockene eingedampft. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt. Der Eindampfrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, am Ionenaustauscher¹⁾ in die Hydrochloride übergeführt, eingedampft und an Cellulosepulver in Gemisch „C“ chromatographiert. Die das Umlagerungsprodukt enthaltenden Fraktionen hat man zusammengefasst (34 mg), eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit einer konzentrierten Natriumpikratlösung versetzt, bis keine Trübung mehr auftrat. Diese Lösung wurde 4 Std. stehengelassen und anschliessend zentrifugiert. Nach dem Abgiessen der klaren Lösung haben wir den Niederschlag noch zweimal mit wenig Wasser gewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Aceton-Wasser kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser wurden 14 mg orangegelber Nadeln erhalten.

Farbreaktionen¹⁾: konz. Schwefelsäure: allmählich bräunlich; konz. Salpetersäure: rotviolett 2,5 RP 2/6, die Intensität ist beständig, der Farbton wird jedoch immer röter; Cersulfat: (10,0 PB 3/10) \rightarrow 2,5 P 3/10, schliesslich braunorange; Ferrichlorid: blau 10,0 B 5/6; Zimtaldehyd-Salzsäure: blauviolett.

Rc-Wert: 1,1 (Lösungsmittel C).

Smp. des Pikrats: Bei 200° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 310°. Zur Analyse wurde eine Probe 8 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$	Ber. C 56,62	H 4,57	N 12,70%
(551,50)	Gef. „ 56,54	„ 4,73	„ 13,14%

b) *Rückbildung von Caracurin V aus Caracurin Va*: 1,5 mg Caracurin Va-Pikrat wurden im Hochvakuum bei 80° 8 Std. erhitzt; hierauf hat man das Produkt im Ionenaustauscher in das Hydrochlorid verwandelt und dessen Lösung auf dem Filterpapierstreifen chromatographiert (aufgetragen auf der Startlinie in Form eines Streifens). Dabei entwickelten sich 2 Zonen verschiedener Wanderungsgeschwindigkeit, die man getrennt eluierte. Die schneller wandernde bestand aus Caracurin V, die langsamer wandernde aus Caracurin Va. Ihre Spektren finden sich in Fig. 3.

c) *Darstellung von Caracurin II und VII aus Caracurin V*: 60 mg Caracurin V wurden in 100 ml 0,05-n. Schwefelsäure 96 Std. stehengelassen. Die Umlagerung wurde durch Zugabe von festem Bariumcarbonat abgebrochen und das Reaktionsgemisch wie unter a) beschrieben aufgearbeitet und an Cellulosepulver chromatographiert. Aus den die Umlagerungsprodukte enthaltenden Fraktionen haben wir die Pikrate gefällt, getrocknet und zweimal aus Aceton-Wasser umkristallisiert: Caracurin II (15 mg Pikrat). Das durch Umwandlung erhaltene Präparat stimmte in Farbreaktionen, Rc-Wert (Mischchromatogramm) und Spektrum mit dem aus der Pflanze erhaltenen Produkt überein.

Zur Analyse wurde eine Probe 8 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$ (551,50)	Ber. C 56,62	H 4,57%	Gef. C 57,05	H 4,38%
--	--------------	---------	--------------	---------

Caracurin-II-hydrochlorid liess sich durch zweitägige Einwirkung von 0,05-n. Schwefelsäure nicht in Caracurin VII umlagern.

¹⁾ H. Schmid, J. Kebrle & P. Karrer, Helv. 35, 1864 (1952).

Caracurin VII (12 mg Pikrat): Das durch Umwandlung erhaltene Präparat stimmte in Farbreaktionen, R_c-Wert (Mischchromatogramm), Spektrum und Smp. (ein Misch-Smp. gab keine Depression) mit dem aus der Pflanze erhaltenen Produkt überein.

Zur Analyse wurde eine Probe 8 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

C₂₀H₂₃O₂N₂·C₈H₂O₇N₃ (551,50) Ber. C 56,62 H 4,57% Gef. C 56,32 H 4,73%

Caracurin-VII-hydrochlorid ist auch bei längerem Stehen in verdünnten Säuren beständig.

2. Umwandlung des C-Alkaloids C-Dihydro-toxiferin I mit verdünnter Salzsäure. Diese Umwandlung hat man papierchromatographisch und spektroskopisch verfolgt: 1,076 mg C-Dihydro-toxiferin I wurden in 0,2 ml Wasser gelöst, die wässrige Lösung mit 0,08 ml 0,1-n. Salzsäure versetzt. (Bei Zugabe der Säure trat sofort eine rotviolette Färbung auf. Diese wurde innerhalb von 2 Tagen noch intensiver, worauf sie allmählich wieder verblasste.)

Zur Messung des Absorptionsspektrums hat man jeweils 0,015 ml der Lösung herausgenommen und in den bei der Messung verwendeten Küvetten mit 3 ml Wasser verdünnt. (Berechnete Konzentration: $c = 5,59 \cdot 10^{-5}$ -m. bezogen auf das Molekulargewicht von C-Dihydro-toxiferin I.) Die Aufnahme des Spektrums erfolgte sofort, 4 Std., 22 Std., 4 Tage und 7 Tage nach Zugabe der Säure. Parallel liefen Papierchromatogramme mit Lösungsmittel C.

22 Std. nach dem Ansäuern konnten nur noch Spuren des Ausgangsmaterials nachgewiesen werden. Zur Hauptsache war ein Stoff entstanden, der mit Cer(IV)-sulfat eine orange Farbreaktion gab, einen viel grösseren R_f-Wert als das Ausgangsmaterial hatte und als langgezogener Fleck wanderte. In kleinerer Menge war das C-Alkaloid D vorhanden.

Bei den später aufgenommenen Papierchromatogrammen zeigte es sich, dass der Stoff mit oranger Cerisulfatreaktion allmählich verschwindet. Nach 7 Tagen konnte man nur noch das C-Alkaloid D nachweisen. Als Verunreinigung zeigten sich Spuren von 2 Alkaloiden, die mit Cer(IV)-sulfat rotviolett bzw. blau ansprachen. Um diese bei der Aufnahme des Absorptionsspektrums auszuschalten und ein reines C-Alkaloid-D-Spektrum zu erhalten, hat man die Lösung auf einen Streifen Papier *Whatman* Nr. 1 über die ganze Breite gleichmässig aufgetragen und mit Lösungsmittel C entwickelt. (Der Papierstreifen wurde vorher 2 Tage lang mit Methanol und 2 Tage mit Wasser vorgewaschen).

Zur Lokalisierung des C-Alkaloids D hat man an beiden Längsseiten je einen schmalen Streifen abgeschnitten und mit Cerisulfat angespritzt, das der Lage des Alkaloids D entsprechende Streifen im mittleren Teil herausgeschnitten und mit Wasser eluiert.

So erhielt man ein reines C-Alkaloid-D-Spektrum (Fig. 5). Das aus dem Chromatogramm isolierte C-Alkaloid D stimmte in allen Farbreaktionen sowie im R_c-Wert und R_f-Wert mit dem früher¹⁾ aus *Calebassen* isolierten überein.

3. Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf C-Toxiferin I²⁾. 2,278 mg C-Toxiferin hat man in 0,425 ml Wasser + 0,170 ml 0,1-n. Schwefelsäure gelöst. Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurden wie beim C-Dihydro-toxiferin I jeweils 0,015 ml der Lösung mit 3 ml Wasser verdünnt. (Daraus berechnete Konzentration: $c = 5,27 \cdot 10^{-5}$ -m.; Molgewicht 361.) Aufnahme des Spektrums nach: 10 Min., 4 Std., 2, 5 und 9 Tagen. Die Absorptionskurven, aufgenommen nach 5 und 9 Tagen, verliefen praktisch identisch (siehe Fig. 6).

Die parallel aufgenommenen Papierchromatogramme zeigten, dass bei der Umlagerung zwei Stoffe in ungefähr gleicher Menge entstehen: ein kurzwandernder, der durch Cer(IV)-sulfat rotviolett wird, worauf die Färbung grünlich verblasst. Im Unterschied zu C-Toxiferin zeigt er keine Farbreaktion mit Zimtaldehyd und Salzsäure.

¹⁾ Helv. **35**, 1864 (1952).

²⁾ H. Wieland et al., A. **547**, 156 (1941); H. Schmid, J. Kebrle & P. Karrer, Helv. **35**, 1864 (1952).

Neben diesem, möglicherweise der B,C,D-Gruppe angehörenden Stoff entsteht in ungefähr gleicher Menge eine Verbindung, die im Papierchromatogramm als langgezogener Fleck erscheint und einen grösseren Rf-Wert besitzt. Sie zeigt mit Cer(IV)-sulfat eine orange, mit Zimtaldehyd + HCl eine intensiv citronengelbe Farbreaktion. Die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt.

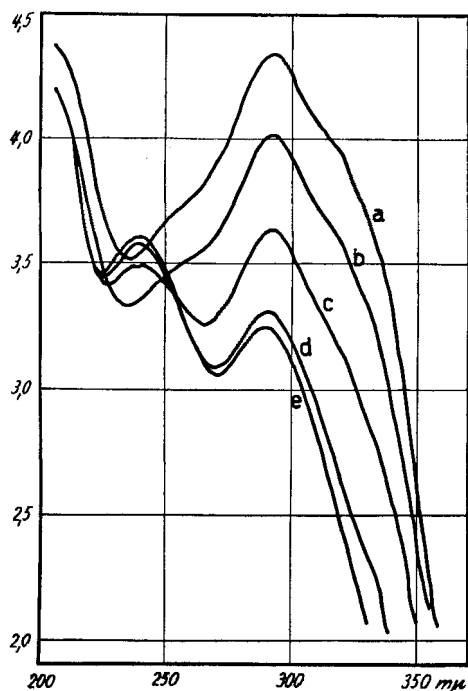


Fig. 6.

C-Toxiferin-I-chlorid in 0,1-n. H_2SO_4
 $c = 5,27 \cdot 10^{-5}$ -m., $M = 361$

Kurve a: nach 10 Min.
 Kurve b: nach 4 Std.
 Kurve c: nach 1 Tag
 Kurve d: nach 2 Tagen
 Kurve e: nach 5 Tagen

Zusammenfassung.

Das Strychnos-Alkaloid Caracurin V $C_{20}H_{21}ON_2Cl$ wird durch Einwirkung von verdünnter Mineralsäure in Caracurin Va ($C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$) verwandelt, und letzteres geht bei längerer Säureeinwirkung in Caracurin II ($C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$) und Caracurin VII ($C_{20}H_{23}O_2N_2Cl$) über.

Caracurin VI, ein Vertreter des C-Toxiferin-Typus, ist ebenfalls säureempfindlich und geht unter der Wirkung von H-Ionen leicht in zwei andere Stoffe über.

C-Dihydro-toxiferin I konnte durch Einwirkung verdünnter Säure in das C-Alkaloid D verwandelt werden, wobei als Zwischenstufe eine Substanz auftritt, die durch eine orange Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat gekennzeichnet ist.

Auch C-Toxiferin I erfährt unter der Einwirkung verdünnter Mineralsäure eine Veränderung, die z. Zt. noch in weiterer Untersuchung steht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.