

SUMMARY.

1-(p-Hydroxybenzyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-isoquinoline has been resolved into the optical antipodes, from which any desired optically active 3-hydroxy-morphinan substituted at the nitrogen atom can easily be obtained. The (-)-3-hydroxy-N-allyl-morphinan thus obtained as well as its ethers and ester counteract the effect of opiates and other potent narcotics. Given in adequate small doses they are able to relieve undesirable side effects.

Wissenschaftliche Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel.

50. Umwandlung von C-Dihydro-toxiferin in C-Calebassin (=C-Toxiferin II).

18. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen¹⁾

von **H. Asmis, H. Schmid** und **P. Karrer.**

(26. I. 56.)

Wie kürzlich gezeigt wurde¹⁾, ist das Calebassenalkaloid C-Dihydro-toxiferin wie andere untersuchte Calebassenalkaloide (Mavacurin, Fluorocurin usw.) ein β -Carbolinderivat. Es zeichnet sich nicht nur durch hohe Toxizität, sondern auch durch grosse Reaktionsfähigkeit aus. So konnte es früher durch sehr verdünnte Salzsäure in das C-Alkaloid D verwandelt werden²⁾. Sein Absorptionsspektrum ist demjenigen eines 3,3-Dialkyl-2-methylen-indolins ähnlich³⁾.

Es ist nun gelungen, dieses wichtige Calebassenalkaloid C-Dihydro-toxiferin in ziemlich glatt verlaufender Reaktion in C-Calebassin (= C-Toxiferin II), ein anderes Hauptalkaloid mancher Calebassen und Strychnosrinden, umzuwandeln. Diese Überführung erfolgt, wenn man Dihydro-toxiferinchlorid mit einem Gemisch von Essigsäure und Pyridin 7 Std. bei Gegenwart von Luftsauerstoff auf 120–130° erhitzt. Sie tritt nicht ein, wenn Sauerstoff fehlt, und sie liess sich auch nicht durch Erhitzen von C-Dihydro-toxiferinchlorid in alkoholischer oder wässriger Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff durchführen.

Es handelt sich daher anscheinend um eine durch Säure-Basen-Katalyse bewirkte Umwandlung, die mit einem Oxydationsvorgang verbunden ist. C-Dihydro-toxiferin ist Sauerstoff-frei, C-Calebassin

¹⁾ 17. Mitteilung: *Helv.* **38**, 1661 (1955).

²⁾ *H. Asmis, E. Bächli, H. Schmid & P. Karrer, Helv.* **37**, 1993 (1954).

³⁾ *J. Kebrle, H. Schmid, P. Waser & P. Karrer, Helv.* **36**, 102 (1953).

enthält unter Zugrundelegung der früher⁴⁾ vorgeschlagenen Bruttoformel $C_{20}H_{25}ON_2^+$ eine Hydroxylgruppe. C-Calebassin besitzt ein typisches Indolinspektrum. Die Umwandlung des C-Dihydro-toxiferins in C-Calebassin ist daher diejenige eines (wahrscheinlichen) 2-Methylen-indolinderivates in ein Indolinderivat unter formaler Aufnahme der Elemente des Wassers H–OH.

C-Calebassin aus C-Dihydro-toxiferin. 42 mg C-Dihydro-toxiferin wurden mit 1,26 ml reinem Eisessig, 1,70 ml Pyridin und 0,3 ml Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr 7 Std. auf 120–130° erhitzt. Hierauf hat man die bräunliche Lösung im Vakuumexsikkator eingedampft und die Reaktionsprodukte am Ionenaustauscher in die Chloride verwandelt. Ein Chromatogramm an einer Papierpulversäule lieferte 17 mg C-Calebassinchlorid, das durch Farbreaktionen, R_c -Werte in den Lösungsmitteln C und D, Mischchromatogramme, Analyse des kristallisierten Jodids und durch UV.-Spektrum mit authentischem C-Calebassin identifiziert worden ist.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die uns gewährte Unterstützung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

⁴⁾ H. Wieland, K. Bähr & B. Witkop, Liebigs Ann. Chem. **547**, 156 (1941).

51. Zur Kenntnis der Triterpene.

192. Mitteilung¹⁾.

Absolute Konfiguration des Kohlenstoffatoms 20 in α -Amyrin, ein Beitrag zur Konstitution des Ringes E

von A. Melera, D. Arigoni, A. Eschenmoser, O. Jeger und L. Ruzicka.

(26. I. 56.)

Bereits vor mehreren Jahren wurde das α -Amyrin (I)²⁾ in einer vierstufigen Reaktionsfolge in das O-Acetyl-iso- α -amyradienonol (II)³⁾ übergeführt, aus welchem in dieser Arbeit durch alkalische Hydrolyse zum freien Alkohol III⁴⁾ und nachfolgender vorsichtiger Oxydation des letzteren mit Chrom(VI)-oxyd das iso- α -Amyradiendion (IV) bereitet wurde.

Wir haben nun festgestellt, dass sich die Verbindung IV durch Erhitzen auf 320–330° bei Normaldruck in Stickstoffatmosphäre glatt

¹⁾ 191. Mitt., Helv. **39**, 174 (1956).

²⁾ A. Meisels, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **32**, 1075 (1949); A. Meisels, R. Rüegg, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **38**, 1298 (1955). Der Einfachheit halber wird in der Formel I des α -Amyrins sofort die absolute Konfiguration von C-20 angegeben, die erst in dieser Arbeit bewiesen wurde.

³⁾ L. Ruzicka, R. Rüegg, E. Vulli & O. Jeger, Helv. **30**, 140 (1947).

⁴⁾ Vgl. auch J. D. Easton & F. S. Spring, J. chem. Soc. **1955**, 2120.