

**155. Gegenseitige Umwandlung
von C-Dihydro-toxiferin und Hemi-dihydro-toxiferin.
Zur Konstitution der C₄₀-Calebassenalkaloide**

34. Vorläufige Mitteilung über Calebassenalkaloide¹⁾

von **Karl Bernauer, H. Schmid** und **P. Karrer**

(24. VI. 58)

Wie früher²⁾ mitgeteilt wurde, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure auf Dihydro-toxiferin das C-Alkaloid D, wobei als zweites Produkt eine Substanz beobachtet wird, die durch eine orange Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat ausgezeichnet ist.

Diese letztere Verbindung, die wir Hemi-dihydro-toxiferin nennen, kann unter geeigneten Bedingungen mittels 1-n. Schwefelsäure als Hauptprodukt der sauren Spaltung des C-Dihydro-toxiferins gewonnen werden.

Die interessanteste Eigenschaft des Hemi-dihydro-toxiferins ist die Leichtigkeit, mit der es wieder in C-Dihydro-toxiferin übergeht. Diese Reaktion ist z. B. nach 4–5 Std. Erhitzen in 5-proz. Essigsäure auf 75° beendet.

Nor-dihydro-toxiferin lässt sich in analoger Weise zum Nor-hemi-dihydro-toxiferin aufspalten, welches mit derselben Leichtigkeit wieder in Nor-dihydro-toxiferin umgewandelt werden kann.

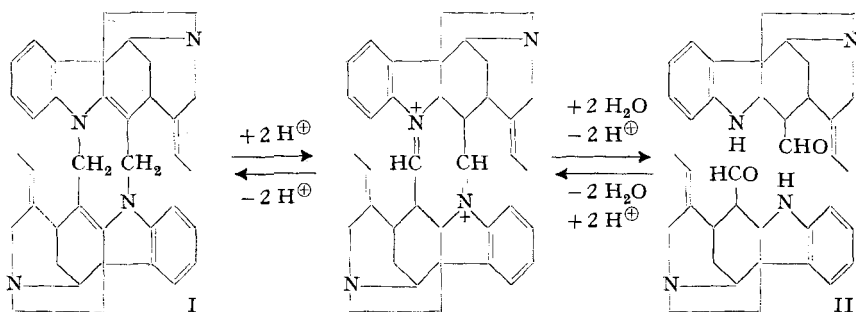
Unterwirft man ein äquimolekulares Gemisch von Hemi-dihydro-toxiferin und Nor-hemi-dihydro-toxiferin der Kondensation, so bilden sich 3 verschiedene, chromatographisch trennbare Substanzen: C-Dihydro-toxiferin, Nor-dihydro-toxiferin sowie das Kombinationsprodukt aus Hemi-dihydro-toxiferin und Heminor-dihydro-toxiferin, das Nor-dihydro-toxiferin-mono-methosalz. Dadurch ist der Beweis geleistet, dass Hemi-dihydro-toxiferin und Nor-hemi-dihydro-toxiferin C₂₀- bzw. C₁₉-Bruchstücke des Dihydro-toxiferins (C₄₀H₄₆N₄^{⊕⊕}) und Nor-dihydro-toxiferins (C₃₈H₄₀N₄) sind, d. h. also C₂₀H₂₅ON₂[⊕] bzw. C₁₉H₂₂. Das IR.-Spektrum des Nor-hemi-dihydro-toxiferins lässt erkennen, dass diese Verbindung eine Aldehyd- und eine NH-Gruppe enthält. Das UV.-Spektrum ist dasjenige eines Indolins.

Wiederholt haben wir eine Umwandlung des Hemi-dihydro-toxiferins in C-Fluorocurarin beobachtet.

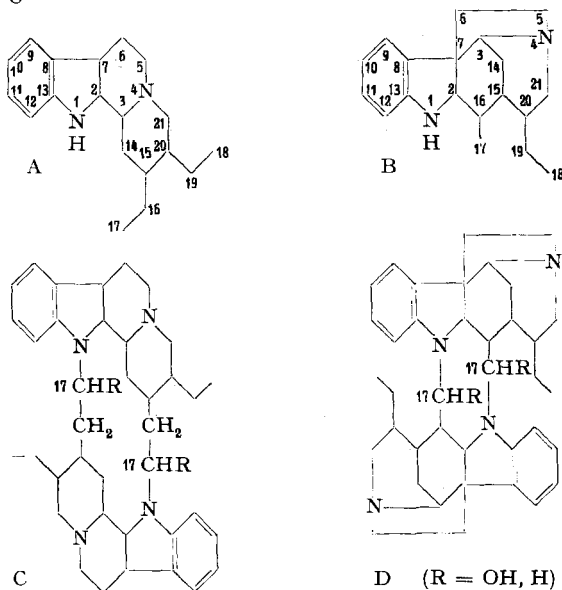
Die gegenseitige Umwandlung von Nor-dihydro-toxiferin I und Nor-hemi-dihydro-toxiferin II beruht sehr wahrscheinlich auf folgenden Reaktionen:

¹⁾ 33. Mitteilung vgl. Helv. **41**, 1405 (1958).

²⁾ H. ASMIS, E. BÄCHLI, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. **37**, 1993 (1954).



Der eine von uns hatte schon am Curare-Symposium in Rio de Janeiro anfangs August 1957 die Frage aufgeworfen³⁾, ob die C₄₀-Curare-alkaloide möglicherweise so entstehen, dass sich die beiden Hälften – sei es in der β-Carbolinstruktur A oder in der Strychninstruktur B – durch Bindungen zwischen den Indol-N-atomen und den C-17-Atomen vereinigen, wobei die Strukturen C und D gebildet würden.

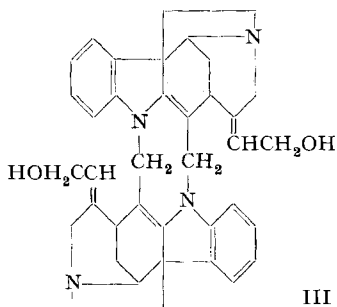


Die weiteren Erfahrungen, die wir seither gewonnen haben, insbesondere bezüglich der Konstitution des Fluorocurarin⁴⁾, des Caracurins VII¹⁾ und des Hemi-dihydro-toxiferins, lassen sich mit diesem Bauprinzip der C₄₀-Curare-Alkaloide durchaus vereinigen.

Für Caracurin Va und das damit wahrscheinlich identische Nor-toxiferin kommt auf Grund unserer heutigen Erfahrungen Formel III in Betracht, die durch weitere Versuche gestützt werden soll.

³⁾ Die Abhandlung wurde im September 1957 in Druck gegeben.

⁴⁾ W. v. PHILIPSBORN, H. MEYER, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. **41**, 1257 (1958).



Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Die Spaltung des C-Dihydro-toxiferins $C_{40}H_{46}N_4^{2+}$ in einen Aldehyd $C_{20}H_{25}ON_2^{\oplus}$, die analoge Hydrolyse des Nor-dihydro-toxiferins $C_{38}H_{40}N_4$ in den Aldehyd $C_{19}H_{22}ON_2$ sowie die Rückverwandlung der beiden Aldehyde in Dihydro-toxiferin und Nor-dihydro-toxiferin werden beschrieben und diese Spaltungs- und Kondensationsreaktionen anhand von Strukturformeln erläutert. Durch Kombination der beiden genannten C_{20} -Aldehyde entsteht in analoger Weise das Nor-dihydro-toxiferin-mono-methosalz.

Ausserdem wird das allgemeine Bauprinzip der C_{40} -Calebassenalkaloide erörtert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

156. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (-)-Dinaphto-2',1':1,2;1'',2'':3,4-cycloheptadienol-(6), eines atropisomeren Enantiomeren, durch asymmetrische Atrolactinsäure-Synthese¹⁾

von K. Mislow, V. Prelog und H. Scherrer

(26. VI. 58)

Durch die unvollständige Reduktion des racemischen Dinaphto-2',1':1,2;1'',2'':3,4-cycloheptadienol-(6) (I) mit (+)-(S)³⁾-Octanol-(2) und Aluminium-t-butylat haben K. MISLOW & F. A. MCGINN²⁾ das (-)-(R)³⁾-Dinaphto-2',1':1,2;1'',2'':3,4-cycloheptadienol-(6) (II) bereitet, dessen absolute Konfiguration auf Grund der Interpretation des sterischen Verlaufes der asymmetrischen Reduktion abgeleitet wurde.

¹⁾ Diese Mitteilung ist die 7. Mitt. in der Reihe Configurational Studies in the Biphenyl Series; 6. Mitt. s. ²⁾, und zugleich die 9. Mitt. in der Reihe Untersuchungen über asymmetrische Synthesen; 8. Mitt. *Helv.* **39**, 1086 (1956).

²⁾ *J. Amer. chem. Soc.* (im Druck).

³⁾ Konfigurative Bezeichnung nach R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* **12**, 81 (1956).