

wässrigen Lösung des Rückstandes fällt man das Pikrat aus, das nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wieder in das Chlorid umgewandelt wird. Das Chloridgemisch verseift man wie oben angegeben. Nach dem Eindampfen verbleibt ein gelblicher Rückstand, aus welchem durch Kristallisation mit Äthanol-Methanol insgesamt 130 mg reines XIII-Dichlorid gewonnen werden. – Die Gesamtausbeute an XIII-Dichlorid beträgt demnach 266 mg, d. s. 55% d. Th. (bezogen auf eingesetztes XIV-Chlorid). Identitätsnachweis und Reinheitskontrolle durch IR.-Spektrum (siehe Arbeit ²⁾), Papierchromatogramme und UV.-Spektrum. Zur Bestimmung der spez. Drehung dient ein zweimal aus Methanol umkristallisiertes Präparat von XIII-Dichlorid: $[\alpha]_D^{25} = -546 \pm 6^\circ$ ($c = 0,2959$, Wasser). – Eine Probe des XIII-Dichlorids wird in das Dipikrat umgewandelt, das man zweimal aus Aceton-Wasser umkristallisiert: dunkelgelbe Blättchen vom Smp. 257–260° (Zers.)¹⁰⁾.

$C_{55}H_{50}O_{16}N_{10}$ (1071,0)	Ber. C 58,31 Gef. „ 58,42; 58,08	H 4,71 „ 4,94; 4,72	N 13,08% „ 12,48%
--	-------------------------------------	------------------------	----------------------

b) Hauptversuch. 500 mg XIV-Dichlorid werden wie unter a) der Selbstkondensation unterworfen. Nach Passieren des Chlorionenaustauschers löst man das Reaktionsprodukt in 10 ml Eisessig (von NaCl wird abgetrennt). Zur Lösung gibt man 5 ml der 0,08-m. p-Toluolsulfosäure-Lösung. Nach 15 Min. bei Raumtemperatur neutralisiert man wie oben. Anschliessend dampft man im Vakuum zur Trockne ein. Aus der konz. wässrigen Lösung des Rückstandes wird das Pikrat gefällt. Weitere Aufarbeitung wie unter a) liefert 300 mg reines, kristallisiertes XIII-Dichlorid, d. s. 62% d. Th.

Zusammenfassung

Es wird eine gute präparative Methode beschrieben, um aus dem WIELAND-GUMLICH-Aldehyd C-Toxiferin-I herzustellen. Diese beruht auf:

1. der Selbstkondensation des $N_{(b)}$ -Metho-WIELAND-GUMLICH-aldehyds zu C-Toxiferin-I, Diacetyl-C-toxiferin-I und $N_{(b)}$ -Dimethocaracurin-V;
2. der Umwandlung des im Reaktionsgemisch vorhandenen $N_{(b)}$ -Dimethocaracurins-V in C-Toxiferin-I bzw. Diacetyl-C-toxiferin-I durch p-Toluolsulfosäure in Eisessig;
3. Verseifung des vorhandenen Diacetyl-C-toxiferins-I.

Im weiteren wurden die synthetisierten Alkaloide C-Toxiferin-I, $N_{(b)}$ -Dimethocaracurin-V, C-Dihydro-toxiferin und Dihydro-toxiferin-I* auf ihre Toxizität an Mäusen geprüft und mit den entsprechenden natürlichen Alkaloiden verglichen. Die Toxizitäten der synthetischen und der natürlichen Verbindungen zeigten gute Übereinstimmung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

¹⁰⁾ Apparat auf 235° vorerhitzt.

Errata

Helv. **41**, 1516 (1958), Abhandlung No. 169 von J. v. EUW, C. MEYSTRE, R. NEHER, T. REICHSTEIN & A. WETTSTEIN, Titel lies: 3 α , 17, 21-Trihydroxy-5 α -pregnan-11, 20-dion anstatt: 3 α , 17, 21-Dihydroxy-5 α -pregnan-11, 20-dion

Helv. **41**, 2398 (1958), Abhandlung No. 252 von W. R. FELDMAN & V. PRELOG. S. 2398, Zeile 2, lies: 7 β -Hy- anstatt: 7 α -Hy ; Zeile 3, lies: . . . 7 α -Hydroxycholestanon . . . anstatt: . . . 7 β -Hydroxycholestanon; Zeilen 7 und 8, lies: . . . Diese sind meistens grösser bei (1e, 2e) als bei (1a, 2e) bzw. (1a, 2a) 2-substituierten Cyclohexanol-Derivaten . . . anstatt: . . . Diese sind . . . als bei axialen.