

FEHLING'scher Lösung versetzt und 2 Min. auf 100° erhitzt. + entsprach dem Reduktionsvermögen von ca. 0,1 mg Glucose und + + + etwa 0,5 mg Glucose und mehr. Bei alkaloidhaltigen Extrakten wurde nach Zusatz der NaOH bei Auftreten eines Niederschlages filtriert. Es ist wichtig, die letzten Chf-Reste vor Zusatz der FEHLING'schen Lösung mit Be und im Vakuum vollständig zu vertreiben, weil Chf etwas Reduktionswirkung zeigen kann.

KEDDE-Reaktion⁵²). Ca. 0,1 mg Extrakt in ca. 0,01 ml Chf bzw. Chf-Me wurden auf Filterpapier getropft. Nach Trocknung wurde mit dem Reagens versetzt. Dieses ist manchmal wochenlang haltbar, die Empfindlichkeit ist vor Gebrauch aber zu prüfen.

+ bedeutet, dass 0,1 mg Extr. etwa 0,002 mg Cymarin entsprachen

+ + + bedeutet, dass 0,1 mg Extr. etwa 0,01 mg Cymarin entsprachen

SbCl₃-Reaktion⁵⁵). Ca. 0,05–0,1 mg Extrakt in 0,01 ml Chf, bzw. Chf-Me wurden auf Filterpapier getropft. Nach Trocknung wurde mit der 15-proz. Lösung von SbCl₃ versetzt und 1 Min. auf ca. 90° erhitzt.

LIEBERMANN-BURCHARD-Reaktion⁵⁶). Ca. 0,5 mg Extrakt wurden in etwa 0,2–0,3 ml Chf gelöst, dann 0,15 ml (Ac)₂O hinzugefügt (bei dem in Chf unlöslichen Extr. b in umgekehrter Reihenfolge) und 0,02 ml H₂SO₄ konz. dazugetropft. Bei positivem Test nach einigen Min. Grünfärbung. Empfindlichkeit bei farblosen Extrakten 0,025 mg Cholesterin, bei gefärbten 0,05–0,1 mg.

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Anzahl von Apocynaceen wurde mit Hilfe von Farbreaktionen auf Anwesenheit von Alkaloiden und Glykosiden geprüft. Dabei wurde auch zwischen den verschiedenen Gruppen der Zucker (2-Desoxyzucker und normale Zucker) sowie zwischen Cardenoliden und anderen Glykosiden differenziert. Die erhaltenen Resultate lassen in der Regel eine gewisse Übereinstimmung zwischen den nachgewiesenen Stoffen und der Stellung der betreffenden Pflanzen im natürlichen System (nach PICHON) erkennen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

225. Berichtigung zum Artikel: 17 α -Corotoxigenin, 17 α -Coroglaucigenin, 17 α -Gitoxigenin, sowie vereinfachte Methode zur Herstellung von 16-Anhydro-gitoxigenin¹⁾

von J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN

(23. VIII. 60)

Nach KURITZKES *et al.*²⁾ lässt sich Uzarigenin durch Erhitzen mit Na-Tosylat in Dimethylformamid in 17 α -Uzarigenin überführen. Eine analoge Isomerisierung hat FRÈREJACQUE mit Digitoxigenin durchgeführt.³⁾ In beiden Fällen wurde die Struktur des Endproduktes sichergestellt. Kürzlich haben wir Corotoxigenin, Coroglaucigenin und Gitoxigenin unter gleichen Bedingungen isomerisiert¹⁾. Ein Beweis für die 17 α -Konfiguration der Endprodukte musste aus Zeit- und Materialmangel unterbleiben. Wir glauben auch heute, dass die Formulierung der als 17 α -Corotoxigenin und 17 α -Coroglaucigenin bezeichneten Stoffe (II und IV)¹⁾ richtig ist. Hingegen be-

¹⁾ J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **43**, 167 (1960).

²⁾ A. KURITZKES, J. V. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1502 (1959).

³⁾ M. FRÈREJACQUE, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **248**, 3027 (1959); vgl. auch *ibid.* **248**, 2382 (1959).

sitzt nach Versuchen von MEYER & RAGAB⁴⁾ der dort als 17 α -Gitoxigenin bezeichnete Stoff nicht die ihm zugeschriebene Konfiguration (VII bei RUSSEL *et al.*¹⁾); über die richtige Konfiguration werden sie später berichten. Damit erklären sich auch die Anomalien der spez. Drehung und der Laufstrecken im Papierchromatogramm¹⁾.

Verschiedene Autoren teilten uns mit, dass sie die Isomerisierung von Gitoxigenin in das vermeintliche 17 α -Isomere von $[\alpha]_D = -24^\circ$ (in Methanol) vergeblich versucht hätten. Nach unseren Versuchen gelingt die Isomerisierung gut bei möglichstem Wasserausschluss. Das Dimethylformamid wurde zweimal im Vakuum destilliert, das Gitoxigenin, Na-Tosylat sowie der verwendete Glaskolben bei 0,01 Torr und 80° getrocknet. Trotzdem ist es möglich, dass unbekannte Faktoren die Ausbeute beeinflussen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

4) Privatmitteilung von Herrn Prof. K. MEYER, für die auch hier bestens gedankt sei.

226. Note à propos de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-5-oxazolidone-2 ou Méphénoxalone¹⁾

par J. Pares et M. Langer

(5 VIII 60)

I. BULTO et ses collaborateurs²⁾ ont déjà trouvé qu'en l'absence de solvants et en présence d'éthylate de sodium comme agent de condensation, la fusion de 1 mol. d'(o-méthoxyphénoxy)-3-propanediol-1,2 avec 2 mol. d'éthyluréthane, donne comme produit principal une substance C₁₁H₁₃O₄N, F. 142–143°; son spectre IR. (Fig.) présente des bandes attribuables à un noyau oxazolidone; en outre ils ont constaté³⁾ indépendamment de LUNSFORD et de ses collaborateurs⁴⁾ que dans la même réaction, le remplacement de l'uréthane par l'urée conduit à la même substance.

Dans l'un de nos brevets⁵⁾, nous avons attribué à cette substance, à la suite de nos premières recherches, la structure de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-4-oxazolidone-2. Puis, avant d'avoir eu connaissance du travail de LUNSFORD et collaborateurs⁴⁾, nous avons établi que cette substance, ou méphénoxalone, présente la structure de l'(o-méthoxyphénoxy-méthyl)-5-oxazolidone-2. Cela résulte notamment de son obtention par la voie suivante: transformation de l'amino-1-(o-méthoxyphénoxy)-3-

¹⁾ Nom selon liste n° 10 des dénominations communes internationales proposées (OMS – Genève – juin 1960).

²⁾ I. BULTO, J. & R. PARES, T. VILARROYA, M. MARTI & M. LANGER, «Preparation of new di-oxolones and oxazolidones through condensation of 1,2-dihydroxy compounds with urethan». Communication au rédacteur du J. Amer. chem. Soc.; reçue 10 septembre 1957, non publiée. Demande de brevet suisse n° 47098.

³⁾ Demande de brevet suisse n° 65993.

⁴⁾ C. D. LUNSFORD, R. P. MAYS, J. A. RICHMAN & R. S. MURPHEY, J. Amer. chem. Soc. 82, 1166 (1960).

⁵⁾ Brevet belge 570147.