

SUMMARY

The synthesis of phosphamidon, a new systemic insecticide, is described. By use of the ^{14}C -labeled compound it is shown that in the bean plant phosphamidon undergoes rapid degradation, during which traces of the metabolites desethylphosphamidon, α -chloroacetoaceto-diethylamide, and α -chloroacetoaceto-ethylamide only are detectable. In order to explain the mechanism of the degradation reactions, the behaviour of phosphamidon towards acids and bases has been studied.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

**199. Zur Kenntnis der *Erythrophleum*-Alkaloide. 17. Mitteilung¹⁾.
Über einige für die Konstitutionsbestimmung von Cassamin
wichtige Derivate der Cassan-19-säure**

von V. P. Arya²⁾, B. G. Engel und A. Ronco³⁾

(31. VII. 61)

Zur Verknüpfung von Cassamin (I)⁴⁾ mit Cassain (IIa)^{5) 6)} waren einige Derivate der Cassan-19-säure (III)⁷⁾ notwendig, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

Bei der Umwandlung der 16-Carbomethoxy-Gruppe des aus Cassamin (I)⁴⁾ erhältlichen Dihydro-hydroxy-disäure-monomethylesters IV^{1) 8)} in eine Methyl-Gruppe entsteht eine Säure, für welche in erster Linie die Struktur einer 3 β - oder 7 β -Hydroxycassan-19-säure (Va bzw. VIa) in Frage kam^{1) 8)}.

Die 3 β -Hydroxy- und die 3-Oxo-cassan-19-säure (Va bzw. VIIa) sind schon vor mehreren Jahren hergestellt, aber nur in einer Dissertation beschrieben worden⁹⁾. Die Hydroxysäure Va wurde in guter Ausbeute aus Dihydrocoumingin (VIII)¹⁰⁾

¹⁾ 16. Mitt.: D. W. MATHIESON, B. JAQUES & G. T. CHAPMAN; V. P. ARYA & B. G. ENGEL, *Experientia* 16, 404 (1960).

²⁾ Jetzige Adresse: Inst. f. Organisk Kemi, Kungl. Tekn. Högskolan, Stockholm 70.

³⁾ Jetzige Adresse: c/o F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel.

⁴⁾ a) B. G. ENGEL & R. TONDEUR, *Helv.* 32, 2364 (1949); b) B. G. ENGEL, R. TONDEUR & L. RUZICKA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 69, 396 (1950).

⁵⁾ a) G. DALMA, *Ann. Chim. applicata* 25, 569 (1935); b) *Helv.* 22, 1497 (1939); c) L. RUZICKA & G. DALMA, *Helv.* 22, 1516 (1939).

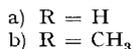
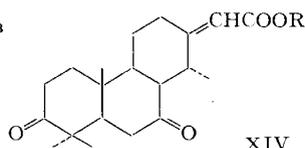
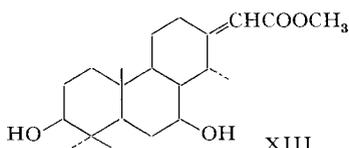
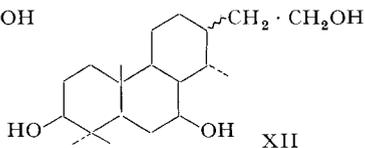
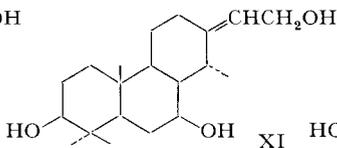
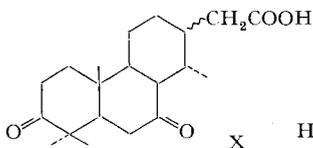
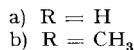
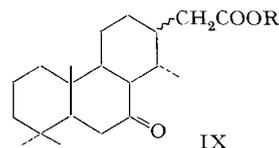
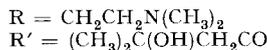
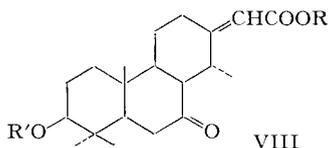
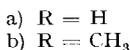
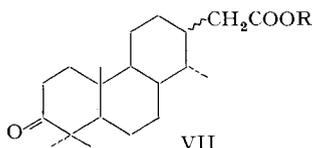
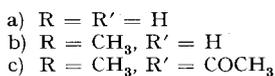
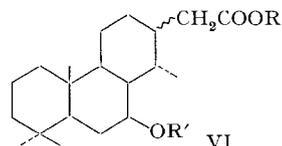
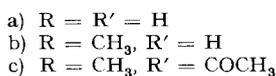
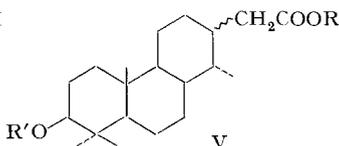
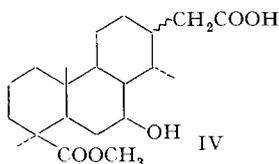
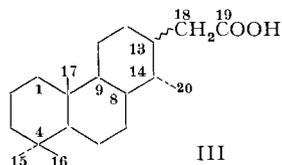
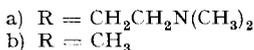
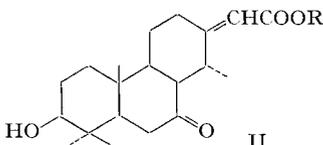
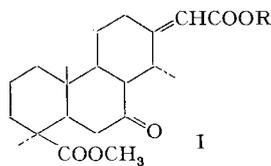
⁶⁾ Zur Konstitutionsaufklärung des Cassains s.: a) L. G. HUMBER & W. I. TAYLOR, *J. chem. Soc.* 1955, 1044. b) F. E. KING, T. J. KING & J. M. UPRICHARD, *ibid.* 1958, 3428. c) W. J. GENSLER & GWENDOLYN M. SHERMAN, *Chemistry & Ind.* 1959, 223; *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5217 (1959). d) R. B. TURNER, E. G. HERZOG, R. B. MORIN & A. RIEBEL, *Tetrahedron Letters* No. 2, 7 (1959); R. B. TURNER, P. E. SHAW, E. G. HERZOG, R. B. MORIN & A. RIEBEL, *Abstr. of Papers, 138th Meeting ACS, 49P* (1960). e) V. P. ARYA & D. W. MATHIESON, *J. chem. Soc.* 1959, 3623.

⁷⁾ L. RUZICKA, G. DALMA & W. E. SCOTT, *Helv.* 24, 179E (1941).

⁸⁾ Vgl. die nachstehende Abhandlung: V. P. ARYA & B. G. ENGEL, *Helv.* 44, 1650.

⁹⁾ A. RONCO, *Diss. ETH, Zürich* 1945.

¹⁰⁾ L. RUZICKA, G. DALMA & W. E. SCOTT, *Helv.* 24, 63 (1941).



durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER erhalten. Die Entstehung einer «iso»-Säure (vgl. die Reduktion der 3,7-Dioxo-cassan-19-säure zu Cassan-19-säure und Isocassan-19-säure⁷⁾) wurde nicht beobachtet. Die Hydroxysäure Va, eine kristalline Verbindung, wurde durch die Bildung von zwei ebenfalls kristallisierten Derivaten, dem Methylester Vb und dem Acetoxy-methylester Vc, charakterisiert. Die milde Oxydation des β -Hydroxy-methylesters Vb mit Chrom(VI)-oxid ergab den amorphen 3-Keto-methylester VIIb, der ein kristallines Semicarbazon liefert. Die freie 3-Oxo-cassan-19-säure (VIIa) ist ebenfalls kristallin.

Die 7 β -Hydroxy-cassan-19-säure (VIa) wurde durch NaBH₄-Reduktion der 7-Oxo-cassan-19-säure (IXa) hergestellt. Diese entsteht aus der 3,7-Dioxo-cassan-19-säure (X)⁷⁾¹¹⁾ bei der Reduktion nach CLEMMENSEN-MARTIN¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾, und wurde auch als Methylester IXb und dessen Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Von der gewünschten 7 β -Hydroxy-cassan-19-säure (VIa) wurden als Derivate der Methylester VIb und der Acetoxy-methylester VIc bereitet.

Zum Schluss sollen die zwei Triole XI und XII Erwähnung finden, welche als Modellsubstanzen für die in der nachstehenden Mitteilung⁸⁾ beschriebenen Triole aus Cassamin dienen sollten. Das kristalline ungesättigte Triol XI entsteht bei der LiAlH₄-Reduktion des Cassainsäure-methylesters (IIb)^{5b)11)} oder – besser – des Cassaidinsäure-methylesters (XIII)¹⁵⁾ und kann leicht durch katalytische Hydrierung in das ebenfalls kristalline gesättigte Triol XII übergeführt werden. Beide Verbindungen lassen sich zu den entsprechenden Diketosauren XIVa^{5b)10)} bzw. X⁷⁾¹¹⁾ oxydieren, woraus gefolgert werden kann, dass keine Umlagerung bei der LiAlH₄-Reduktion stattgefunden hat.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (V. P. A.) dankt dem CIBA FELLOWSHIP TRUST für die Gewährung eines CIBA Postdoctoral Fellowships.

Experimenteller Teil¹⁶⁾

3 β -Hydroxy-cassan-19-säure (Va). 200 mg Dihydrocoumingin (VIII)¹⁰⁾ und 1 g Hydrazinhydrat wurden mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in 8 ml abs. Amylalkohol im Einschlussrohr während 14 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt in 300 ml Wasser gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Der im Kolben zurückgebliebene Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieben 100 mg 3 β -Hydroxy-cassan-19-säure (Va) als farblose Kristalle, die nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigester bei 241° schmolzen. $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 0,50$ in Feinsprit); IR.-Banden u. a. bei 3401, 1689, 1272, 1120, 1054, 1042, 1018, 918 cm⁻¹ (Nujol). Zur Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

C₂₀H₃₄O₃ Ber. C 74,49 H 10,63% Gef. C 74,41 H 10,51%

Der aus 70 mg Säure bereitete *Methylester Vb* wurde im Hochvakuum bei 105° sublimiert. Er schmolz bei 115°. $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 0,50$ in Feinsprit); IR.-Banden u. a. bei 3545, 3248, 1730, 1712 (Schulter), 1208, 1182, 1142, 1108, 1075, 1058, 1042, 1013 cm⁻¹ (Nujol).

C₂₁H₃₈O₃ Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,93 H 10,60%

Der *Acetoxy-methylester Vc* schmolz nach zweimaliger Sublimation im Hochvakuum bei 104–105°. IR.-Banden u. a. bei 1733, 1712 (Schulter), 1252, 1200, 1183, 1151, 1140, 1075, 1043 cm⁻¹ (Nujol).

C₂₃H₃₃O₄ Ber. C 72,97 H 10,12% Gef. C 72,92 H 10,08%

3-Oxo-cassan-19-säure-methylester (VIIb). 200 mg 3 β -Hydroxy-cassan-19-säure-methylester (Vb) wurden in 5 ml Eisessig gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 1 ml einer 10-proz.

¹¹⁾ F. FALTIS & L. HOLZINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1443 (1939).

¹²⁾ Vgl. E. L. MARTIN, Organic Reactions 7, 166 (1942).

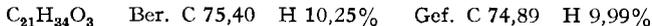
¹³⁾ Vgl. die Überführung von 3,7-Dioxo- $\Delta^{13:18}$ -cassan-19-säure (XIVa) in 3-Oxo- $\Delta^{13:18}$ -cassan-19-säure^{6e)}.

¹⁴⁾ F. FALTIS & L. HOLZINGER¹¹⁾ erwähnen die partielle Reduktion der 3,7-Dioxo-cassan-19-säure und die Isolierung einer Monoketosäure C₂₀H₃₂O₃, Smp. 206°, ohne weitere experimentelle Einzelheiten anzugeben.

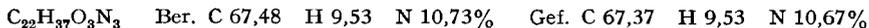
¹⁵⁾ L. RUZICKA & G. DALMA, Helv. 23, 753 (1940).

¹⁶⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

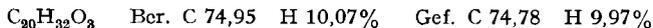
Chrom(VI)-oxid-Lösung in Eisessig versetzt. Man liess über Nacht stehen und goss dann in 250 ml Wasser. Anschliessend wurde das Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen, durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat von Essigsäure befreit, gewaschen und der Äther nach dem Trocknen entfernt. Es hinterblieben 200 mg eines gelben Öls. Dieses wurde im Hochvakuum destilliert, wobei bei ca. 100° der gesuchte Ester als farbloses Öl überging. Zur Analyse wurde er noch ein zweites Mal destilliert. $[\alpha]_D^{25} = -5^\circ$ ($c = 1,00$ in Feinsprit).



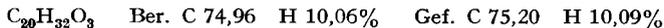
Semicarbazon des Keto-methylesters VIIb. 50 mg Ester VIIb wurden in 1 ml Methanol gelöst, mit 4 ml frisch bereitetem Semicarbazid-acetat versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Semicarbazon schied sich in schweren Kristallen ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 204–205° (Zers.) schmolzen. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 80° während 24 Std. getrocknet.



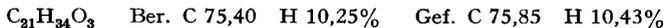
3-Oxo-cassan-19-säure (VIIa). 85 mg 3-Oxo-cassan-19-säure-methylester (VIIb) wurden in 5 ml Alkohol gelöst, mit 2 ml wässriger Kalilauge versetzt und 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 80 mg farblose Kristalle, die bei 150° im Hochvakuum sublimiert wurden. Sie zeigten dann den Smp. 151 bis 152°; $[\alpha]_D^{25} = +5^\circ$ ($c = 1,00$ in Feinsprit); IR.-Banden u. a. bei 1712, 1653, 1295, 1284 (Schulter), 1234, 1172, 1155, 1136, 919 cm^{-1} (Nujol).



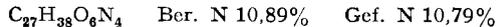
*7-Oxo-cassan-19-säure (IXa)*¹⁴. 1 g 3,7-Dioxo-cassan-19-säure (X)⁷¹¹ wurden in 50 ml Toluol und 2,5 ml Eisessig gelöst und in Anwesenheit von 10 g amalgamierter Zinkwolle durch Zugabe von konz. Salzsäure (20 ml) reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 720 mg Säure. Durch Umkristallisation aus Aceton-Essigester und Chromatographie der Mutterlauge an Silicagel erhielt man ein rohes Produkt, das über den Methylester IXb gereinigt wurde. Die Gesamtausbeute an kristalliner 7-Oxo-cassan-19-säure (IXa) betrug 450 mg. Smp. 227–228°; $[\alpha]_D^{25} = +24^\circ$ ($c = 0,50$ in Methanol); IR.-Banden u. a. bei 1720, 1705 (Schulter), 1660, 1275, 1264, 915 cm^{-1} (Nujol). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.



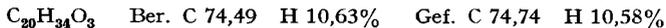
Der *Methylester IXb*, eine amorphe Verbindung, liess sich durch Sublimation im Hochvakuum bei 140° reinigen. Er besass eine Drehung $[\alpha]_D^{25} = +27^\circ$ ($c = 1,00$ in Chloroform) und zeigte im IR.-Spektrum Banden u. a. bei 1740, 1706, 1392, 1272, 1195, 1176 cm^{-1} (CCl₄).



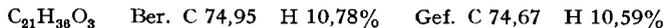
Das kristalline *Methylester-2,4-dinitrophenylhydrazon* schmolz bei 152–154°. Es wurde aus Methanol-Wasser und zum Schluss aus Äthanol-Essigester umkristallisiert. λ_{max} 364 μm , $\log \epsilon_{\text{max}}$ 4,30.



7β-Hydroxy-cassan-19-säure (VIa). 300 mg 7-Oxo-cassan-19-säure (IXa) in 14 ml Methanol wurden mit 60 mg NaBH₄ in 2 ml 1N Natronlauge behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man die gewünschte Hydroxysäure VIa, die sich aus Essigester oder Methanol umkristallisieren liess. Smp. 226°; mit dem Ausgangsmaterial ergab sich eine Smp.-Erniedrigung von 25°. $[\alpha]_D^{25} = +42^\circ$ ($c = 0,69$ in Methanol); IR.-Banden u. a. bei 1682, 1282, 1270, 1130, 1117, 1076, 1062, 1040, 1021, 990, 962, 905 cm^{-1} (KBr). Zur Analyse wurde eine Probe im Hochvakuum bei 200° sublimiert.



Durch Behandlung der Säure mit Diazomethan erhielt man den kristallinen *Methylester VIb*, Smp. 103–104° nach Umkristallisation aus Äther-Pentan. IR.-Banden u. a. bei 3470, 1735, 1276, 1203, 1160, 1125, 1075, 1062, 1040, 1021, 1000 cm^{-1} (KBr). Das hygroskopische Produkt wurde vor dem Verbrennen im Vakuum geschmolzen.



Der *Acetoxy-methylester VIc*, bereitet durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur, war amorph. Er wurde im Hochvakuum bei 110° zweimal sublimiert. IR.-Banden u. a. bei 1732, 1245, 1196, 1170, 1023 cm^{-1} (CCl_4).

$\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_4$ Ber. C 72,97 H 10,12% Gef. C 72,56 H 9,89%

3β , 7β , *19-Trihydroxy- $\Delta^{13:18}$ -cassen (XI)*. – a) aus *Cassainsäure-methylester (IIb)*^{5b) 11)}. 348 mg Cassainsäure-methylester (IIb) in 124 ml abs. Äther wurden zu 174 mg LiAlH_4 in 100 ml abs. Äther getropft. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss wurde der Überschuss an LiAlH_4 durch Zugabe von Essigester vorsichtig zersetzt und das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt (260 mg) liess sich nicht kristallisieren und wurde deshalb zur Reinigung acetyliert und als Acetylderivat an Aluminiumoxid chromatographiert. Die Fraktionen, welche sich mit Petroläther-Benzol eluieren liessen (138 mg), wurden mit verd. alkoholischer Kalilauge verseift. Das so erhaltene Triol XI (80 mg) kristallisierte leicht aus Chloroform-Hexan oder aus Methanol-Essigester und gab eine positive Farbreaktion mit Tetranitromethan. Smp. 218–220°; $[\alpha]_D^{20} = -79^\circ$ ($c = 0,45$ in Methanol); IR.-Banden u. a. bei 3300, 1665, 1100, 1092 (Schulter), 1076, 1035, 1020, 1010, 995 cm^{-1} (KBr). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ Ber. C 74,49 H 10,63% Gef. C 74,33 H 10,58%

b) Aus *Cassainsäure-methylester (XIII)*¹⁵⁾. Eine Lösung von 350 mg Cassainsäure-methylester (XIII) in 175 ml abs. Äther wurde zu einer Suspension von 100 mg LiAlH_4 in 100 ml abs. Äther getropft. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluss und Zersetzen des LiAlH_4 -Überschusses mit Essigester wurde das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Das erhaltene Produkt (310 mg) wurde aus Methanol-Essigester bis zum konstanten Smp. 220° umkristallisiert und erwies sich als identisch mit dem obenbeschriebenen Präparat XI. Die Analysenprobe wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert. Gef. C 74,16 H 10,46%.

3β , 7β , *19-Trihydroxy-cassan (XII)*. 322 mg Trihydroxycassen XI in 65 ml Eisessig wurden in Anwesenheit von 64,4 mg Platinoxid hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 25,5 ml (21°, 725 Torr; ber. 25,3 ml). Nach Entfernung des Katalysators durch Filtration wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Produkt (320 mg) wurde chromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt. Das gesättigte Triol XII (310 mg) liess sich mit Benzol-Chloroform 3:1 eluieren. Es wurde zunächst aus Methanol-Essigester und dann aus Essigester allein umkristallisiert. Smp. 204–205°; $[\alpha]_D^{25} = -13^\circ$ ($c = 0,40$ in Methanol); IR.-Banden u. a. bei 3410, 1380, 1025 cm^{-1} (KBr). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3$ Ber. C 74,02 H 11,18% Gef. C 73,76 H 10,93%

Oxydation des Trihydroxycassens XI: 3,7-Dioxo- $\Delta^{13:18}$ -cassen-19-säure (XIVa)^{5b) 10)}. 80 mg Trihydroxy-cassen XI in 10 ml Aceton-Wasser 8:2 wurden mit Chrom(VI)-oxid (100 mg) in kleinen Portionen bei –20° versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur gebracht und 24 Std. stehengelassen. Nach dem Verdünnen, Extrahieren und Trennen in saure und neutrale Teile erhielt man 50 mg Säuren und 23 mg eines neutralen Produktes, das nicht näher untersucht wurde. Die saure Fraktion kristallisierte aus Äther-Petroläther und ergab ein bei 249° schmelzendes Produkt, identisch nach Smp., Misch.-Smp., Drehung und IR.-Spektrum mit authentischer 3,7-Dioxo- $\Delta^{13:18}$ -cassen-19-säure (XIVa)^{5b) 10)}. $[\alpha]_D^{20} = -160^\circ$ ($c = 1,00$ in Feinsprit); λ_{max} 221 μm ; $\log \epsilon_{\text{max}}$ 4,17; IR.-Banden u. a. bei 1725, 1701, 1655, 1141, 870 cm^{-1} (KBr). Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 180° sublimiert.

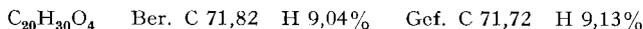
$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,15 H 8,57%

Der *Methylester XIVb*, bereitet durch Behandlung der Säure XIVa mit Diazomethan, kristallisierte aus Äther-Pentan. Smp. 133°; $[\alpha]_D^{20} = -144^\circ$ ($c = 0,75$ in Feinsprit); IR.-Banden u. a. bei 1715, 1655, 1200, 1160 cm^{-1} (CCl_4) und 1715, 1702 (Schulter), 1650, 1200, 1160 cm^{-1} (Nujol). Das Analysenpräparat wurde 48 Std. im Hochvakuum bei 72° getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Ber. C 72,80 H 8,73% Gef. C 72,55 H 8,66%

Oxydation des Trihydroxycassans XII: 3,7-Dioxo-cassan-19-säure (X)^{7) 11)}. 100 mg Trihydroxycassan XII in 5 ml Eisessig wurden mit einer Lösung von 150 mg Chrom(VI)-oxid in 5 ml Eisessig-Wasser 100:2 bei 60° versetzt. Nach 2 stdg. Stehen bei dieser Temperatur wurde das Gemisch 24 Std. bei Zimmertemperatur belassen. Durch die übliche Aufarbeitung (Verdünnen mit Wasser, Extrahieren mit Äther, Waschen) erhielt man 56 mg Säure und 24 mg neutrale

Anteile, die nicht näher untersucht wurden. Die sauren Anteile, aus Methanol-Wasser und aus Äther-Petroläther umkristallisiert, schmolzen bei 224° und erwiesen sich im Smp., Misch-Smp., Drehung und IR.-Spektrum als identisch mit 3,7-Dioxo-cassan-19-säure (X)⁷⁾11). $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ ($c = 1,00$ in Feinsprit); IR.-Banden u. a. bei 1726, 1705 (Schulter), 1660, 1285, 920 (Schulter), 905 cm^{-1} (KBr). Das Analysenpräparat wurde 48 Std. im Hochvakuum getrocknet.



Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Fr. E. AEBERLI, Fr. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER aufgenommen.

SUMMARY

For the purpose of comparison, 3 β - and 7 β -hydroxycassan-19-oic acids (Va and VIa, respectively) have been prepared. The two triols XI and XII, derived from cassaine, are also described.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

200. Zur Kenntnis der *Erythrophleum*-Alkaloide. 18. Mitteilung¹⁾.

Die Struktur des Cassamins und des Erythrophlamins

von V. P. Arya²⁾ und B. G. Engel

(31. VII. 61)

Die zwei Alkaloide Cassamin und Erythrophlamin sind vor einigen Jahren aus der Rinde von *Erythrophleum guineense* DON als Nebenalkaloide des Cassains³⁾ und des Cassaidins⁴⁾ isoliert worden⁵⁾. Die damalige Untersuchung⁶⁾ gab Auskunft über die Natur der funktionellen Gruppen, mit Ausnahme der Funktion eines Sauerstoffatoms, die unaufgeklärt blieb. Auch das Kohlenstoffgerüst und die Lage der funktionellen Gruppen konnten wegen Materialmangels nicht festgelegt werden.

Die erzielten Ergebnisse seien hier kurz zusammengefasst. Das Cassamin ist eine tertiäre Base, welche, ähnlich wie die anderen tertiären *Erythrophleum*-Alkaloide Cassain³⁾, Cassaidin⁴⁾ und Coumingin⁷⁾, einen Ester einer Carbonsäure mit β -Dimethylamino-äthanol darstellt. Die durch milde saure oder alkalische Hydrolyse daraus entstehende kristalline Carbonsäure, die

1) 17. Mitt.: V. P. ARYA, B. G. ENGEL & A. RONCO, *Helv.* **44**, 1645 (1961).

2) Jetzige Adresse: Inst. f. Organisk Kemi, Kungl. Tekn. Högskolan, Stockholm 70.

3) a) G. DALMA, *Ann. Chim. applicata* **25**, 569 (1935); *Helv.* **22**, 1497 (1939). b) L. RUZICKA & G. DALMA, *Helv.* **22**, 1516 (1939).

4) L. RUZICKA & G. DALMA, *Helv.* **23**, 753 (1940).

5) B. G. ENGEL & R. TONDEUR, *Experientia* **4**, 430 (1948); *Helv.* **32**, 2364 (1949). Das Erythrophlamin kommt auch in der Rinde von *E. couminga* BAILLON vor: vgl. L. RUZICKA, PL. A. PLATTNER & B. G. ENGEL, *Experientia* **7**, 160 (1945).

6) B. G. ENGEL, R. TONDEUR & L. RUZICKA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bays* **69**, 396 (1950).

7) a) G. DALMA, *Atti X Congr. Intern. Chim. Roma* 1938, Vol. **5**, p. 294. b) L. RUZICKA, G. DALMA & W. E. SCOTT, *Helv.* **24**, 63 (1941). c) L. RUZICKA, G. DALMA, B. G. ENGEL & W. E. SCOTT, *Helv.* **24**, 1449 (1941). d) L. RUZICKA, G. DALMA & W. E. SCOTT, *Helv.* **24**, 179E (1941).