

# Analytische und synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Erythrophleum-Alkaloide

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Engel, Bruno Giuliano

**Publication date:**

1945

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095898>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# Analytische und synthetische Arbeiten auf dem Gebiete der Erythrophleum-Alkaloide

VON DER  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG  
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE  
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON  
**BRUNO G. ENGEL**  
Dottore in Chimica der Universität Rom  
von Bülach (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka  
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David



Zürich 1945  
Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.  
Stockerstr. 64

## Zusammenfassung

1. Die „kleine Spaltsäure“, die durch alkalische Spaltung des Coumingins erhalten wird, ist mit der  $\beta$ -Oxy-iso-valeriansäure ( $C_5H_{10}O_3$ ) identisch. Im Coumingin liegt daher der  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäure-ester des Cassains vor. Die für das Coumingin früher angegebene Bruttoformel  $C_{28}H_{45}O_6N$  muss durch die homologe Bruttoformel  $C_{29}H_{47}O_6N$  ersetzt werden.
2. Aus den Mutterlaugen des Roh-Coumingins konnten zwei bekannte Basen, das Cassain und das Cassaidin, und eine neue, vorläufig als Alkaloid A bezeichnete Base isoliert werden. Die Bruttoformel des Alkaloids A ist  $C_{25}H_{39}O_6N$  oder  $C_{25}H_{41}O_6N$ . Eines der sechs Sauerstoffatome ist in einer tertiären Hydroxyl-Gruppe, die sich nur in der Hitze acetylieren lässt, enthalten. Materialmangel hat eine weitere Charakterisierung des Alkaloids A verunmöglicht.
3. Die  $\beta$ -Dimethylamino- und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylester der folgenden Säuren wurden hergestellt: Desoxycholsäure, Cholsäure,  $\Delta^5$ -3  $\beta$ -Oxy-cholensäure,  $\Delta^{5,16}$ -3  $\beta$ -Oxy- und  $\Delta^{5,16}$ -3  $\beta$ -Acetoxy-ätiocoladiensäure. Ferner wurden das  $\beta$ -Dimethylamino- und das  $\beta$ -Diäthylamino-äthylamid der Desoxycholsäure bereitet. Alle Verbindungen zeigten bei der physiologischen Prüfung eine mehr oder minder ausgeprägte digitalisartige Wirkung. In einigen Fällen wurde eine schwache lokalanästhetische Wirkung beobachtet.  
Infolge ihrer vielen Nebenwirkungen können diese Produkte als Heilmittel keine Verwendung finden.

## Compendio

1. A conclusione dei lavori di *L. Ruzicka*, *G. Dalma* e *W. E. Scott*<sup>19</sup> sulla Couminghina, alcaloide cristallizzato, isolato dalla corteccia dell'*Erythrophleum Couminga* da *G. Dalma*<sup>18</sup>, abbiamo identificato l'ossiacido alifatico, che si ottiene, accanto all'acido cassainico ed al  $\beta$ -dimetilamino-etanolo, per idrolisi alcalina della couminghina: è l'acido  $\beta$ -ossi-isovalerianico,  $C_5H_{10}O_3$ , e non, come si riteneva erroneamente<sup>34</sup>, un acido a quattro atomi di carbonio. La couminghina è risultata essere l'etere  $\beta$ -ossi-isovalerianico della cassaina<sup>10 12</sup>. La formula bruta della couminghina, che secondo *Ruzicka*, *Dalma* e *Scott*<sup>19</sup> era  $C_{28}H_{45}O_6N$ , deve venir sostituita da quella omologa:  $C_{29}H_{47}O_6N$ .
2. Dal miscuglio amorfo di basi che si ottiene come filtrato (frazione II), dopo cristallizzazione della couminghina<sup>19</sup>, sono stati isolati due alcaloidi cristallizzati già conosciuti: la cassaina e la cassaidina, ed uno nuovo, dalla formula bruta  $C_{25}H_{39}O_6N$  oppure  $C_{25}H_{41}O_6N$ . Solo uno dei sei atomi di ossigeno è stato finora caratterizzato: si tratta di un gruppo alcoolico, probabilmente terziario, che vien acetilato solo a temperatura elevata. La mancanza di materiale ci ha per il momento impedito di esaminare ulteriormente la natura di questa nuova base.
3. Nella speranza di poter ottenere per via sintetica, partendo da composti di poco prezzo e facili ad ottenersi, delle sostanze che abbiano la stessa attività fisiologica degli alcaloidi dello *Erythrophleum*, abbiamo preparato gli eteri  $\beta$ -dimetilamino- e  $\beta$ -dietilamino-etilici dei seguenti acidi: desossicolico, colico,  $A^{5,16}$ -3  $\beta$ -ossi-colenico,  $A^{5,16}$ -3  $\beta$ -ossi-eziocoladienico e  $A^{5,16}$ -3  $\beta$ -acetossi-eziocoladienico. Abbiamo inoltre sintetizzato la  $\beta$ -dimetilamino- e la  $\beta$ -dietilamino-etilamide dell'acido desossicolico. Tutti questi composti sono veleni cardiaci di azione simile a quella dei glucosidi digitalici. Qualcuno agisce anche come debole anestetico locale. La mancanza di proprietà farmacologiche specifiche ne impedisce però l'applicazione pratica.