

## 434. L. Spiegel: Über Yohimbe-Alkaloide.

(Eingegangen am 23. Oktober 1926.)

Über dieses Thema machen in Heft 9 dieser „Berichte“ sowohl G. Hahn und W. Brandenburg (S. 2189) als auch K. Warnat (S. 2388) Mitteilungen. So dankenswert beide sind, so muß ich mir doch einige Worte der Kritik, besonders an Ausführungen des Hrn. Warnat, gestatten. Er hat zwei Nebenalkaloide aus bei der Fabrikation von Yohimbin abfallenden Nebenprodukten, deren Art er nicht näher angibt, isoliert, von denen eines die Zusammensetzung  $C_{21}H_{26}O_3N_2$  haben soll und von ihm als „sicherlich“ identisch mit dem von mir<sup>1)</sup> beschriebenen Meso-yohimbin bezeichnet wird. Trotzdem gibt er ihm einen neuen Namen, nämlich „Iso-yohimbin“, weil auch für das Yohimbin die Formel  $C_{21}H_{26}O_3N_2$  im Gegensatz zu der von mir aufrecht erhaltenen  $C_{22}H_{28}O_3N_2$  durch Field erwiesen sei.

Dies nötigt mich mit einigen Worten auf die zitierte Arbeit von Ellen Field<sup>2)</sup> einzugehen, was ich bisher im Hinblick auf die für meine Formel erbrachten Beweise für unnötig hielt. Ellen Field hat, da bei ihren früheren Arbeiten mit Barger auf andere Weise eine sichere Entscheidung über die Zusammensetzung des Yohimbins sich nicht ergab, einen bereits früher von mir mit Ernst B. Auerbach<sup>3)</sup> eingeschlagenen Weg beschritten, nämlich Homologe des Yohimbins durch Veresterung der Yohimboasäure mit höheren Alkoholen hergestellt und analysiert. Die von ihr angegebenen Analysenwerte sprechen allerdings für Veresterung der Säure mit nur 1 Mol. Alkohol, wonach auch für das Yohimbin die niedrigere Formel wahrscheinlich wäre. Sie stehen aber in vollem Gegensatz zu den unsrigen an den offenbar gleichen Verbindungen. Ich habe keinen Grund, unsere Analysen für weniger zuverlässig zu halten als diejenigen der englischen Kollegin, um so weniger, als diese die Unterlagen für die gefundenen %-Werte nicht angegeben hat, also nicht einmal festgestellt werden kann, ob die Analysen mit genügenden Substanzmengen ausgeführt wurden (auffallend ist jedenfalls, daß die gefundenen H-Werte in allen Fällen unter den berechneten, bei deren Anführung sich auch Fehler einschließen haben, liegen). Danach ist es zum mindesten noch sehr fraglich, ob man für Yohimbin die Formel  $C_{21}H_{26}O_3N_2$  annehmen darf, und die von mir<sup>1)</sup> gegebene Zusammenstellung von Analysen des Yohimbins und des Meso-yohimbins, von demselben Analytiker unter völlig gleichen Verhältnissen ausgeführt, schließt meines Erachtens eine Isomerie beider aus.

In den beiden jetzt erschienenen Arbeiten sind alle Analysen mikroanalytisch ausgeführt. Es ist mir fraglich, ob bei diesen Substanzen, die schon der Makro-Analyse recht erhebliche Schwierigkeiten bieten, die Bestimmungen mit etwa 2—5 mg Material zu wirklich einwandfreien Ergebnissen führen.

Ist nun Warnats „Iso-yohimbin“ wirklich identisch mit Meso-yohimbin? Daß der Schmelzpunkt etwas niedriger liegt, 240—243° statt 247—248°, würde noch nicht viel besagen; aber auch in der wesentlichen Reaktion besteht keine Übereinstimmung: Meso-yohimbin gibt bei alkalischer Verseifung Yohimboasäure, das „Iso-yohimbin“ dagegen eine davon verschiedene, von Warnat als „Iso-yohimboasäure“ bezeichnete Säure. Hr. Warnat vermutet weiterhin als „sehr wahrscheinlich“ auch Identität seines „Iso-

1) B. 48. 2077 [1915].

2) Soc. 123. 3003.

3) B. 37. 1763 [1904].

yohimbins“ mit dem Corynanthin von Fournneau<sup>4)</sup>. Es kann aber unmöglich sowohl mit diesem als auch mit Meso-yohimbin identisch sein, denn Corynanthin ist linksdrehend, Meso-yohimbin aber rechtsdrehend. Hr. Warnat hat über seine Base in dieser Beziehung keine Angabe gemacht.

Gegen meine Auffassung des Verhältnisses von Yohimbin zu Meso-yohimbin führt Hr. Warnat an, „daß sich Meso-yohimbin aus Yohimbin durch partielle Verseifung nach der Vorschrift Spiegels nicht erhalten läßt“. Das soll wohl heißen, daß er es auf diesem Wege nicht erhalten konnte, ein negatives Ergebnis, das gegen mein positives natürlich nicht ins Gewicht fallen kann. Daß ein solches nicht ganz leicht festzustellen ist, geht schon aus meinen Angaben hervor; ich glaube gern, daß es dazu schon besonderer Übung und Vertrautheit mit den betreffenden Verbindungen bedarf. Wie leicht auf diesem Gebiete Mißerfolge eintreten, zeigt auch die Angabe von Hahn und Brandenburg (l. c.), daß sie die Anhydrierung der Yohimboasäure durch absol. Methyl- oder Äthylalkohol bis jetzt nicht bestätigen konnten, einen Vorgang, den auch Ellen Field<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit meinen Angaben ausführlich beschreibt.

In seinen Angaben über die Oxydation von Yohimboasäure und Yohimbin mit  $\text{KMnO}_4$  erwähnt Hr. Warnat auch eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , die er anscheinend lediglich auf Grund dieser Zusammensetzung als „wahrscheinlich eine Indol-carbonsäure“ anspricht. Er hätte anführen können, daß ich<sup>5)</sup> auf die Bildung einer indol-ähnlichen Base, von penetrantem, fäkal-artigem Geruch, als Dampf den mit  $\text{HCl}$  befeuchteten Fichtenspan rötend, sich mit salpetriger Säure nicht färbend, hingewiesen hatte.

Es sei noch kurz auf einige Anomalien hingewiesen. So bei Warnat auf den außerordentlich großen Unterschied der Schmelzpunkte von „Dihydro-yohimboasäure“ (248—250<sup>0</sup>) und ihrem angeblichen Methylester „Dehydro-yohimbin“ (135—140<sup>0</sup>), andererseits auf den sehr geringen zwischen „Iso-yohimbin“ (240—243<sup>0</sup>) und seinem höheren Homologen „Iso-yohimbäthylin“ (238—239<sup>0</sup>); bei Hahn und Brandenburg hat das „Yohimben“, Methyl-ester der Yohimbensäure, den Schmp. 276—277<sup>0</sup> (sein  $\text{HCl}$ -Salz 234<sup>0</sup>), die zugehörige Säure aber schon 230<sup>0</sup>.

#### 435. Franz Feist und Chou Ay Chen: Nachtrag über Cyclopropen-dicarbonensäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1926.)

Seit 1923 wurde hier mehrfach versucht, die der Cyclopropen-(I, R = H) und Methyl-cyclopropen-dicarbonensäure (I, R =  $\text{CH}_3$ ) analoge Phenyl-cyclopropen-dicarbonensäure (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) darzustellen. Indessen führten alle für jene gangbaren Methoden zur Gewinnung der letzteren nicht zum Ziel. Die inzwischen erschienene Abhandlung von Haerdi und J. F. Thorpe<sup>1)</sup> bestätigte vollauf unsere negativen Resultate: der Phenyl-Substituent macht den Ringschluß der Drei-Kohlenstoff-Kette unmöglich. Weder die Kalispaltung von Brom-6-methyl-4-phenyl-cumalinsäure-ester<sup>2)</sup>, noch

<sup>4)</sup> C. r. 148. 1770.

<sup>5)</sup> B. 38. 2829 [1905].

<sup>1)</sup> Haerdi und Thorpe, Soc. 127, 1237 [1925]; dort auch die frühere Literatur.

<sup>2)</sup> F. Feist, B. 58, 2311, Fußnote [1925]; H. Pauschardt, Dissertat., Kiel 1926.