

Versuche mit dem Di- und Tetrachlorid des Platins gaben bei 140° nur das bekannte Dicarbonylchlorid $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$ neben etwas Metall, bzw. beim Tetrachlorid ohne Metall oder Metall nur, wenn Feuchtigkeit zugetreten war. Besonders bei Benutzung des Tetrachlorides wurde beim Öffnen des Autoklaven starker Phosgen-Geruch bemerkt, wodurch wiederum die Beobachtungen von Manchot und Lehmann (a. a. O.) bestätigt werden.

Mit dieser Verbindung wurde zum erstenmal die einwertige Stufe bei einem Metall der Platingruppe festgestellt. Diese Beobachtung ergibt entsprechend kürzlich a. a. O. gemachten Ausführungen wieder eine Stütze meiner Arbeiten über das einwertige Eisen¹²⁾. Denn das Eisen ist jetzt im System von allen drei Seiten durch Elemente umklammert, nämlich Mangan, Kobalt und Ruthenium, welche mit der einwertigen Stufe auftreten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche Mittel zur Beschaffung von Material zu diesen Versuchen bewilligt hat, möchte ich hiermit meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen.

244. Georg Hahn und Wilhelm Schuch: Über Yohimbehe-Alkaloide, VI. Mitteil.: Zwei weitere Nebenalkaloide des Yohimbins¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Mai 1930.)

Bei der weiter verfolgten systematischen Untersuchung der im Handel befindlichen Präparate von Yohimbin-Chlorhydrat sowohl, als auch der technischen Endlaugen haben sich zwei weitere neue Nebenalkaloide des Yohimbins finden lassen. Sie sind ebenfalls wieder diesem isomer, besitzen also die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ und stellen Methylester isomerer Aminosäuren dar. Damit erhöht sich die Zahl der von uns in der gleichen Pflanze, der *Pausinystalia yohimbe* Pierre, Rubiaceae, bis jetzt aufgefundenen isomeren Alkaloide auf sechs. Als siebentes, dem chemischen Aufbau nach zur gleichen Gruppe gehöriges Alkaloid ist weiter das Quebrachin zu nennen, das Hesse aus Cortex *Quebracho blanco*, einer Apocynacee isoliert hat, und dessen Nicht-identität mit den Alkaloiden aus *Pausinystalia yohimbe* Pierre von dem einen von uns vor einiger Zeit dargetan worden ist²⁾. Schließlich ist von Fourneau und Fiore³⁾ noch ein weiteres Alkaloid mit yohimbin-ähnlicher Wirkung der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ aufgefunden und beschrieben worden. Auf unsere Anfrage hat Hr. Fourneau mitgeteilt, daß die Pflanze, aus der das als Corynanthin bezeichnete Alkaloid isoliert worden war, nicht bestimmt wurde, und mangels sachkundiger Personen vorläufig nicht wieder beschafft werden kann. Trotzdem hat uns Hr. Fourneau in liebenswürdiger Weise 1.5 g Kaliumsalz der durch Verseifung des

¹²⁾ vergl. A. 470, 261 [1929].

¹⁾ I. — V. Mitteil.: B. 59, 2189 [1926], 60, 669, 707 [1927], 61, 278 [1928], 62, 2953 [1929]. ²⁾ G. Hahn, B. 60, 1681 [1927].

³⁾ Fourneau u. Fiore, Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1770, 150, 976; Bull. Soc. chim. France [4] 9, 1037.



Fig. 1: α -Johimboasäure aus Ammoniak-Wasser. Fig. 2: γ -Yohimboasäure aus Ammoniak-Wasser.

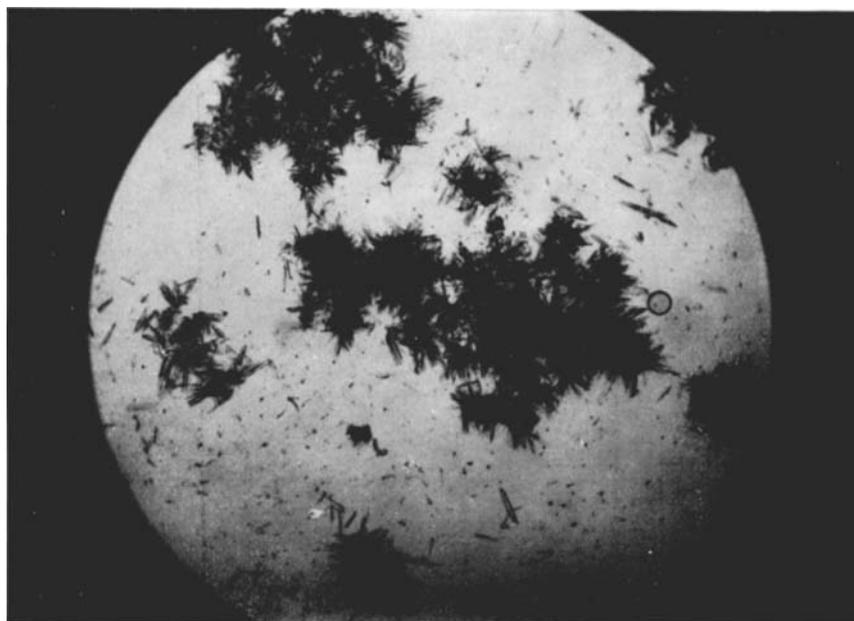


Fig. 3: Corynanthesäure aus Ammoniak-Wasser.

Alkaloids entstehenden und, wie wir vorschlagen möchten, als Corynanthesäure zu bezeichnenden Aminosäure überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken. Es erschien uns nämlich wünschenswert, einerseits die Säure noch etwas genauer zu charakterisieren, andererseits durch Decarboxylierung derselben und Vergleich der entstandenen Base mit Yohimbol, die Zugehörigkeit des Corynanthins zu den anderen Isomeren, die sich in pharmakologischer Hinsicht und dem Vorhandensein einer Carboxymethylgruppe bereits ausdrückt, zu erhärten.

Was zunächst die Charakterisierung betrifft, so zeigen die Krystalle der aus Ammoniakwasser mit 2 Mol. Wasser krystallisierenden Säure (Fig. 3) daß keine Identität mit einem der sieben anderen Alkaloide vorliegt. Das zeigt sich ferner in der Drehung $[\alpha]_D^{15} = -58.0^{\circ}$ in Pyridin, weniger deutlich im Zersetzungspunkt: 242° , wie aus der am Schlusse gegebenen Zusammenstellung ersichtlich ist.

Die Decarboxylierung, deren äußerer Verlauf in der Hochvakuum-Sublimationsapparatur der gleiche war, wie bei den bisher decarboxylierten Säuren, lieferte kein Yohimbol. Dagegen konnten in der sehr viel geringeren Menge Sublimat (0.25 g aus 1 g Salz) unterm Mikroskop mindestens drei verschiedene Krystallformen erkannt werden, deren Löslichkeits-Eigenschaften keine zur Trennung verwendbaren Unterschiede zeigten, so daß bei der kleinen, zur Verfügung stehenden Menge auf eine Reindarstellung verzichtet werden mußte. Der Grad der eventuell vorhandenen konstitutionellen Verwandtschaft zu den übrigen sieben Isomeren ist deshalb vorläufig unbestimmbar.

Das eine der beiden, aus den uns zur Verfügung stehenden Präparaten neu aufgefundene Alkaloid hat sich nun identisch erwiesen mit einem Alkaloid, das Lillig und Kreitmair⁴⁾ isoliert und als α -Yohimbin bezeichnet haben. Wir haben alle von den Verfassern angegebenen Daten bestätigt gefunden, bis auf diejenigen der freien α -Yohimbin-Base. Lillig und Kreitmair geben hier beim Trocknen der aus Feinsprit umkrystallisierten Base bei 105° über Phosphorpentoxyd einen Gewichtsverlust von 15% an, der weder auf ein konstantes Hydrat noch Alkoholat stimmt. Die getrocknete Base soll dann bei 246° schmelzen und in Methanol $[\alpha]_D^{20} = -25.05^{\circ}$ zeigen.

Unsere Base, bis zur Schmelzpunkts-Konstanz bei 235° aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert, erleidet bei 1-tägigem Trocknen unter den gleichen Bedingungen keinen Gewichtsverlust, ist somit als krystallwasser-frei anzusehen. Die Drehung in absol. Methanol fanden wir zu $[\alpha]_D^{15} = -22.0^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$, in Pyridin zu $[\alpha]_D^{15} = -9.3^{\circ} \pm 0.9^{\circ}$. Trotz dieser Abweichungen hat sich die Identität der beiden Stoffe mit einer uns von der Firma E. Merck freundlichst überlassenen Probe, für die wir nochmals herzlich danken, mit Sicherheit feststellen lassen.

Die durch Verseifung aus der α -Base entstehende Säure, die α -Yohimboasäure, krystallisiert aus Ammoniakwasser in den schönen derben Prismen der Figur 1. Sie enthält 1 Mol Krystallwasser und zeigt bei einem $[\alpha]_D^{15} = +49.6^{\circ}$ in Pyridin, den hohen Zersetzungspunkt von 286° . Im Gegensatz zu allen übrigen Säuren löst sie sich spielend in Alkohol und fällt auch beim weitgehenden Einengen nicht mehr aus. Erst auf Zusatz von Wasser wird sie wieder ausgefällt — ein Verhalten, daß mit Vorteil zu ihrer Rein-

⁴⁾ Lillig u. Kreitmair, Mercks Berichte 1928, 20.

darstellung verwendet werden kann. Von Interesse ist, daß bei der Decarboxylierung unter den gleichen Bedingungen, wie bei den anderen Isomeren, aus α -Säure kein Yohimbol entsteht. Es ist aus der sehr kleinen Menge Sublimat überhaupt kein krystallisierter Stoff zur Abscheidung zu bringen. Da Yohimbol auch in kleinster Menge beim Betupfen des Sublimats mit Alkohol unter dem Mikroskop erkannt werden kann, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß hier, ähnlich wie beim Corynanthin, ein anderer Bau des Moleküles vorliegt. In Übereinstimmung damit wird auch bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat kein Acetylprodukt erhalten. Es wurden in verschwindend kleiner Menge zwei verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet, die nicht isoliert wurden. Sehr groß braucht indessen dieser Unterschied im Aufbau nicht zu sein, denn bei der Dehydrierung mit Selen wird aus α -Yohimbin das gleiche, weiter unten beschriebene Dehydrierungsprodukt erhalten, wie aus den Yohimbol liefernden Isomeren.

Das zweite, neu aufgefundene Alkaloid findet sich im Gegensatz zum α -Yohimbin nur in verschwindend kleiner Menge und ist erst nach erfolgter Anreicherung isolierbar. Da sich offenbar noch mehr Alkaloide in solch geringer Menge in seiner Begleitung vorfinden und sich eine methodische Gewinnung bis jetzt nicht ergeben hat, soll die Angabe hierüber späteren Mitteilungen vorbehalten bleiben. Aus weiter unten ersichtlichen Gründen bezeichnen wir dieses Alkaloid als γ -Yohimbin. Diese Base unterscheidet sich insofern wesentlich von allen anderen, als sie aus absol. Methanol mehrmals ohne größere Verluste umkrystallisiert werden kann, während die sieben anderen Isomeren alle in Alkohol leicht löslich sind. γ -Yohimbin krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, ohne diese beim Umlösen aus absol. Alkohol zu verlieren. Die feste Bindung des Wassers zeigt sich auch bei seiner Entfernung über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 90° . Hier gelingt es nämlich, nur unter schwacher Bräunung der Substanz, alle 3 Mol. Wasser herauszutrocknen. Das Trihydrat zeigt in Pyridin ein $[\alpha]_D^{11} = -28,3^{\circ}$, verliert beim Erhitzen auf 100° sein Krystallwasser unter Aufschäumen, wird dann wieder fest, um schließlich bei 240° unter Zersetzung zu schmelzen.

Durch Verseifung mit Alkali entsteht die γ -Yohimboasäure, die, aus Ammoniakwasser mehrmals umgefällt, in den gut ausgebildeten Prismen der Figur 2 erhalten wird. Sie enthält dann 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 252° , bei einer Drehung in Pyridin von $[\alpha]_D^{12} = +89,5^{\circ}$.

Bei der Decarboxylierung entsteht, in der hierbei stets erhaltenen Ausbeute von 10–15%, Yohimbol, womit die konstitutionelle Verwandtschaft zum Yohimbin, Yohimben, Iso-yohimbin und Quebrachin dargetan ist.

Bei der systematischen Untersuchung sämtlicher im Handel befindlicher Yohimbin-Präparate fand sich auch eines, in dem neben α -Yohimbin ein völlig einheitlich in gut ausgebildeten Krystallen krystallisierendes Chlorhydrat vorhanden war, das, nach seiner verhältnismäßig leichten Trennung vom α -Yohimbin und Verseifung zur Säure, Yohimboasäure lieferte, somit als Yohimbin-Chlorhydrat angesprochen werden mußte. Diese leichte Gewinnung einheitlichen Yohimbins war insofern sehr wichtig, als sich hier Gelegenheit bot, die physikalischen Daten des Yohimbins nachzuprüfen. Überall da nämlich, wo Yohimbin mit Iso-yohimbin zusammen vorkommt, und das scheint nahezu immer der Fall zu sein, ist zwar die Abtrennung einheitlichen Iso-yohimbins möglich, wie in der IV. Mitteilung

(l. c.) angegeben ist, während Yohimbin selbst nur äußerst schwer, und dann noch ohne sichere Gewähr, einheitlich erhalten werden kann. Daß nun in der Tat unsere bisher als einheitlich angesehenen Yohimbin-Präparate noch Iso-yohimbin enthalten haben müssen, zeigte sich bei der Nachprüfung der Daten des oben genannten Präparates.

Das Chlorhydrat zeigt eine konstant bleibende Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -104.9^0$ in 0.99-proz. wäßriger Lösung. Die mit Ammoniak daraus gefällte Base aber nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol überraschenderweise den konstant bleibenden Zersetzungspunkt von 215 bis 216⁰ und nicht den von Spiegel⁵⁾ und Thoms⁶⁾ angegebenen und seitdem in die Literatur eingeführten hohen Zersetzungspunkt von 235⁰. Da die Substanz kein Krystallwasser enthält, vor allem Dingen aber die Drehung um 10⁰ höher ist, als wir sie bisher für unsere als einheitlich angesehenen Yohimbin-Präparate fanden, nämlich zu $[\alpha]_D^{12} = +94.8^0$ in 1-proz. Pyridin-Lösung gegen früher $[\alpha]_D^{20} = +84.1^0$, glauben wir sie als reines Yohimbin ansprechen zu können. Eine Verunreinigung durch α -Yohimbin kommt dabei nicht in Frage, da einerseits die Trennung von α -Yohimbin, wie schon bemerkt, leicht durchführbar ist, andererseits α -Yohimbin $[\alpha]_D^{15} = -22.0^0$ zeigt, also eine stärkere Verminderung der Rechtsdrehung verursachen müßte als Iso-yohimbin, das ein $[\alpha]_D = +57.1^0$ besitzt.

Eine noch beträchtlichere Erhöhung des Drehwertes erfährt die bei der Verseifung entstehende Yohimboasäure gegenüber dem der früher erhaltenen Säure. Wir finden jetzt $[\alpha]_D^{12} = +125.6^0$ gegen früher $[\alpha]_D^{20} = +79^0$. Die Krystallgestalt ist dabei von der in unserer ersten Mitteilung (l. c.) angegebenen nicht verschieden. Während die Decarboxylierung, die wir zur Sicherheit noch einmal wiederholt haben, wie früher Yohimbol liefert, ist das Verhalten der Säure beim Wiederverestern ein vorläufig noch ungeklärtes. Bei unseren früheren Yohimboasäure-Präparaten haben wir nie beobachtet, daß sich die Drehung des Chlorhydrates durch Verseifen zur Säure und Wiederverestern derselben ändert. Hier dagegen wird der hohe Drehwert des natürlichen Chlorhydrates (+104.9⁰) nicht wiedererhalten, sondern ein Gemisch von Chlorhydraten mit $[\alpha]_D^{18} = +70-95^0$. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, konnte bisher noch nicht geklärt werden, und ist Gegenstand einer im Gang befindlichen Untersuchung. Da es nicht völlig ausgeschlossen ist, daß es sich doch um zwei verschiedene Alkaloide handelt, sei das vorliegende vorläufig als β -Yohimbin bezeichnet und als solches in der weiter unten angegebenen Zusammenstellung angeführt.

Dehydrierungsversuche mit Selen.

In unserer V. Mitteilung (l. c.) haben wir Allo-yohimbin auf Grund seines Verhaltens bei der Acetylierung als ein im Benzolkern des angenommenen Isochinolin-Ringes di- oder tetrahydriertes Yohimbin-Isomeres angesprochen. Es lag daher nahe, durch Dehydrierung Allo-yohimbin und die anderen Isomeren in das gleiche Dehydrierungsprodukt zu verwandeln.

⁵⁾ Spiegel, B. 49, 1086 [1916], 48, 2083 [1915], 59, 2706 [1926].

⁶⁾ Thoms, Ber. pharmaz. Ges. 7, 279.

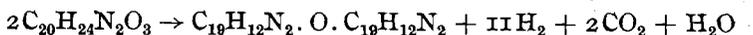
Zusammenstellung der wichtigsten Daten der acht isomeren Alkaloide.

Alkaloid	Zers.-Pkt.	Drehung ⁷⁾	Krystall- wasser	Krystallform	+ liefert Yohimbol ○ liefert Dehy- drier.-Prod. vom Zers.-Pkt. 211
1. Yohimben....	278 ^o	+43.7 ^o Py	—	rhombische Blättchen	
Yohimben-Chlor- hydrat	234 ^o	—8.8 ^o H ₂ O	3 H ₂ O	Nadeln	
Yohimbensäure ...	230 ^o	—17.1 ^o Py	2 H ₂ O	rhombische Tafeln	+ ○
Yohimbol	306 ^o	—100 ^o Py	—	Nadeln aus Alkohol	
Dehydrierungs- produkt	211 ^o	keine	—	Nadeln aus Benzol	
2. Allo-yohimbin	135—140 ^o	—72.7 ^o Py	3 H ₂ O	Blättchen aus Alkoh.	
Chlorhydrat	279 ^o	+30.3 ^o H ₂ O	—	Nadeln	
Allo-yohimboasäure	250 ^o	—79.5 ^o Py	1 H ₂ O	sechseckige kurze Prismen	○ liefert Allo- yohimbol vom Zers.-Pkt. 230 ^o α _D = +144 ^o
3. Iso-yohimbin.	239—240 ^o	+57.1 ^o Py	—	Nadeln aus verd. Alkohol	
Chlorhydrat	298 ^o	+103.8 ^o H ₂ O	—	Nadeln	
Iso-säure	269—270 ^o	+147.0 ^o Py	1 H ₂ O	kurze, derbe Prism.	○ +
4. α-Yohimbin ..	235 ^o	—22.5 ^o Alkohol	—	Nadeln aus verd. Alkohol	
Chlorhydrat	286 ^o	+55.0 ^o H ₂ O	—	Nadeln	
α-Säure	287 ^o	+49.6 ^o Py	1 H ₂ O	derbe Prismen	○
5. β-Yohimbin ..	215—216 ^o	+94.8 ^o Py	—	Nadeln aus verd. Alkohol	
Chlorhydrat	295 ^o	+104.9 ^o H ₂ O	—	Blättchen aus Alkoh.	
β-Säure	256 ^o	+125.8 ^o Py	1 H ₂ O	schlanke Prismen mit Endflächen	○ +
6. γ-Yohimbin ..	100 ^o 240 ^o Zers.	—28.3 ^o Py	3 H ₂ O	Blättchen aus Alkoh.	
Chlorhydrat	312 ^o	+37.6 ^o H ₂ O	—	Nadeln	
γ-Säure	250 ^o	+88.1 ^o Py	1 H ₂ O	schlanke Prismen	○ +
7. Quebrachin ..	235 ^o	+107.9 ^o Py	—	Nadeln aus verd. Alkohol	
Chlorhydrat	282 ^o	+102.9 ^o H ₂ O	—	Blättchen	
Quebrachosäure ..	269 ^o	+138.8 ^o Py	1 H ₂ O	kurze derbe Prismen	○ +
8. Corynanthin ⁸⁾	242 ^o	—125 ^o 97-proz. Alkohol	2—3 H ₂ O	Nadeln	
Chlorhydrat ⁸⁾	285—290 ^o	—63 ^o H ₂ O	—	Nadeln	
Corynanthesäure ..	256 ^o	—58.0 ^o Py	2 H ₂ O	zu Drusen vereinigte breite Nadeln	

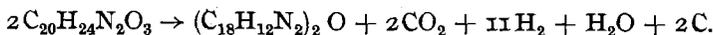
⁷⁾ Die Drehungen sind stets in ca. 1-proz. Lösung bestimmt worden; die Genauigkeiten der Werte schwanken zwischen ± 0.5 — ± 1.0 ^o bei einer Ablesegenauigkeit im α von 0.01^o.

⁸⁾ Diese Daten sind der genannten Publikation Fourneaus entnommen.

Dies ist nun auch bei allen Isomeren, mit Ausnahme des Corynanthins, bei dem mangels Substanz dieser Versuch nicht ausgeführt werden konnte, gelungen. Die Dehydrierung, die wieder in der Hochvakuum-Sublimationsapparatur vorgenommen wurde, wobei sich die Reaktion in etwa 10 Min. zu Ende führen läßt, liefert eine aus Benzol in farblosen Nadeln krystallisierende, leicht rein darzustellende basische Substanz vom Zers.-Pkt. 211° , die sowohl in Alkohol als auch in Pyridin keine optische Aktivität mehr zeigt. Die Analysen deuten darauf hin, daß neben der Decarboxylierung und der Herausnahme von 11 Atomen Wasserstoff eine Wasser-Abspaltung eingetreten ist, die zur äther-artigen Verknüpfung zweier Moleküle geführt hat. Darüber hinaus muß noch Abspaltung eines Kohlenwasserstoffes mit einem Kohlenstoffatom bzw. mit zwei Kohlenstoffatomen aus zwei Molekülen stattgefunden haben, denn der nach der Gleichung:



sich berechnende hohe Wert für Kohlenstoff von 82.6% wurde trotz sorgfältigst geleiteter Verbrennung nicht erreicht; dagegen stimmten die Analysen unter sich und gut auf einen Verlauf nach folgender Gleichung:



Da die Möglichkeit der Ringskelett-Veränderung bei diesen Operationen gegeben ist, sollen vorläufig keine Schlüsse aus diesem noch zu erhärtenden Resultat gezogen werden, solange eine Resynthese zu im Aufbau bestimmt intakt gebliebenen Abkömmlingen nicht gelungen ist. Dahingehende Versuche werden fortgesetzt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Direktor Dr. F. Boedecker der J. D. Riedel-E. de Haen-A.-G. sowohl, als auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für freundliche Unterstützung zu danken.

Beschreibung der Versuche.

α -Yohimbin-Chlorhydrat.

Das aus einem Präparat des Handels durch fraktionierte Krystallisation vom noch vorhandenen Yohimbin abgetrennte Chlorhydrat zeigte nach 3-maligem Umlösen aus Methanol die konstante Drehung von $[\alpha]_D^{15} = +55.0^{\circ}$. Der Zers.-Pkt. liegt dann bei 286° . Bei 1-tägigem Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei 118° und 18 mm trat kein Gewichtsverlust ein, so daß die Substanz als wasser-frei anzusehen ist.

α -Yohimbin: 0.5 g α -Yohimbin-Chlorhydrat wurden in wenig heißem Wasser gelöst evtl. filtriert und bei gewöhnlicher Temperatur die Base durch Zusatz von konz. Ammoniak gefällt. Nach etwa 1-stdg. Stehen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton im dunklen Exsiccator getrocknet, wurden 0.5 g Nadeln erhalten. Nach dem zweiten Umkrystallisieren aus verd. Methanol blieb der Schmp. bei 235° konstant. Da bei 1-tägigem Stehen über Phosphor-pentoxyd bei 118° und 18 mm kein Gewichtsverlust eintrat, ist die Base ebenfalls als krystallwasser-frei anzusehen.

In absol. Alkohol zeigt α -Yohimbin in ca. 1.9-proz. Lösung: $[\alpha]_D^{15} = -0.43^{\circ} \times 100 / 1.95 \times 1 = -22.5^{\circ}$.

α -Yohimboasäure.

3 g einheitliches α -Yohimbin-Chlorhydrat wurden mit 1.5 g gepulvertem reinem Ätzkali und 30 ccm gewöhnl. Alkohol 3 Stdn. am Rück-

fluß gekocht und, nachdem Wasser keine Trübung mehr erzeugte, aller Alkohol in der Porzellanschale auf dem Wasserbade vertrieben. Zusatz von wenig Wasser und erneutes Eindampfen bewirkte sehr bald Abscheidung des Kaliumsalzes der Säure als Öl auf der konz. Lauge. Nach dem Erkalten wurde diese abdekantiert, das Kaliumsalz in etwa 50 ccm Wasser gelöst evtl. filtriert und mit 2-n. Essigsäure angesäuert. Schon in noch schwach alkalischem Medium begann die Säure sich in fast farblosen Krystallen abzuscheiden. Nach 2-stdg. Stehen wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Erhalten 2.5 g.

Mit absol. Alkohol behandelt, bildete die Säure kein schwerlösliches Anhydrid, sondern blieb auch beim weitgehenden Einengen gelöst. Erst auf Zusatz von Wasser trat beim Aufkochen Ausfällung ein. Nach 2-maligem Wiederholen dieser Operation war das Produkt analysen-rein und die Drehung konstant.

In 1.4-proz. Pyridin-Lösung war $[\alpha]_D^{15} = +0.71^0 \times 100/1.43 \times 1 = +49.6^0$.

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser:

0.0994 g Sbst. (24 Stdn. über Phosphorpentoxyd bei 118°, 18 mm \ddagger): 0.0054 g H₂O.
C₂₀H₂₄N₂O₃ + H₂O. Ber. H₂O 5.04. Gef. H₂O 5.45.

α -Yohimbäthylin-Chlorhydrat.

0.5 g reine α -Yohimboasäure wurden 2 Stdn. mit Äthanol und trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Zunächst ging alles in Lösung, dann fielen sofort die Nadeln des Ester-Chlorhydrates aus. Nach 12-stdg. Stehen in der Kälte wurde abgesaugt, mit kaltem Äthanol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Erhalten 0.5 g. Das Chlorhydrat konnte sowohl aus wäßrigem Alkohol als aus Wasser umkrystallisiert werden. Schon nach 1-maligem Umlösen aus Wasser blieb die Drehung konstant.

In 0.49-proz. wäßriger Lösung war $[\alpha]_D^{15} = +0.30^0 \times 100/0.49 \times 1 = +61.3^0$.

Eintägiges Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 118°, 18 mm ergab keinen Gewichtsverlust.

α -Yohimbäthylin: 0.3 g α -Yohimbäthylin-Chlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak die Base gefällt. Die anfänglich ausfallenden Flocken wandelten sich bei 2-stdg. Stehen in feine Nadeln um, die abgesaugt, ausgewaschen und im braunen Exsiccator getrocknet wurden. Erhalten 0.25 g.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Äthanol war die Drehung in 1.04-proz. Pyridin-Lösung konstant.

$[\alpha]_D^{16} = +0.31^0 \times 100/1.04 \times 1 = +29.0^0$.

Die Substanz ist ebenfalls wasser-frei.

Decarboxylierung von α -Yohimboasäure.

0.5 g α -Säure wurden mit 0.25 g frischem Natronkalk innig gemischt und in eine Sublimations-Apparatur im Hochvakuum mittels Metallbades rasch auf 300–350° erhitzt. Im Gegensatz zu dem sonstigen normalen Verlauf dieser Operation trat nur eine geringe Menge Sublimat (0.15 g) auf. Beim Anfeuchten mit Methanol trat keine Krystallisation ein.

Eine Wiederholung des Versuches mit 1.5 g Säure ergab das gleiche Bild. An Sublimat wurden nur 0.5 g erhalten. Der charakteristische Geruch nach Indolbasen trat nicht auf. Auch hieraus wurden weder sofort noch nach

mehrtägigem Stehen mit den verschiedensten Lösungsmitteln Krystallisationen erzielt. Da Yohimbol auch in kleinster Menge leicht erkannt werden kann, muß angenommen werden, daß andersartige Zersetzung stattgefunden hat, die ihre Ursache nur im verschiedenen Aufbau des Isomeren haben kann.

β-Yohimbin-Chlorhydrat.

Aus einem Präparat des Handels ließ sich β-Yohimbin durch fraktionierte Krystallisation relativ leicht in einheitlicher Form erhalten. Anschließendes 2-maliges Umkrystallisieren des erhaltenen Chlorhydrates änderte die Drehung nicht mehr.

In 0.99-proz. wäßriger Lösung war $[\alpha]_D^{18} = +1.04^{\circ} \times 100/0.99 \times 1 = +104.9^{\circ}$.

Die Substanz krystallisiert in rechteckigen Blättchen, die sich bei 295° zersetzen.

β-Yohimbin: 0.5 g dieses β-Yohimbin-Chlorhydrates liefern beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak in der üblichen Weise eine Base (0.45 g), die, aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert, schon nach dem zweiten Male eine konstant bleibende Drehung zeigt.

In 1.01-proz. Pyridin-Lösung war $[\alpha]_D^{18} = +0.95^{\circ} \times 100/1.01 \times 1 = +94.8^{\circ}$.

Der Zers.-Pkt. der Base blieb konstant bei 215–216°. Da eintägiges Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 118° und 18 mm keinen Gewichtsverlust ergab, ist die Substanz als krystallwasser-frei anzusehen.

β-Yohimboasäure.

3 g β-Yohimbin-Chlorhydrat wurden, wie immer, mit 2 g Ätzkali und 30 ccm Alkohol gekocht, bis Wasser-Zusatz keine Trübung mehr erzeugte, was auch hier in 2–3 Stdn. der Fall war. Durch Eindampfen wurde vom Alkohol befreit, das abgeschiedene ölige Kaliumsalz von der Lauge getrennt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure angesäuert. Bei tropfenweisem Zusatz in der Siedehitze erstarrte schließlich die Lösung zum Krystallbrei, der nach 2-stdg. Stehen in der Kälte abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Erhalten 2.6 g. Mit Alkohol geht die Säure vorübergehend in Lösung, um sofort wieder als in Alkohol völlig unlösliches Anhydrid auszufallen. Hierbei gehen anhaftende färbende Bestandteile in den Alkohol, so daß über das Anhydrid eine sehr reine Säure erhalten wird.

Die konstant bleibende Drehung des Anhydrids ist in 0.7-proz. Pyridin-Lösung:

$$[\alpha]_D^{18} = +0.98^{\circ} \times 100/0.76 \times 1 = +129.2^{\circ}.$$

Das Anhydrid, dessen Zers.-Pkt. nunmehr bei 298° lag, wurde in konz. Ammoniak gelöst, dieser weitgehend verkocht und die Säure schließlich mit Essigsäure gefällt. Schon nach 1-maliger Wiederholung der Operation ändern sich die Daten nicht mehr. Der Schmp. der Säure liegt dann bei 256°.

In 0.69-proz. Pyridin-Lösung war $[\alpha]_D^{18} = +0.87^{\circ} \times 100/0.69 \times 1 = +125.6^{\circ}$. Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser:

0.0592 g Sbst. (24 Stdn. über P_2O_5 bei 118°, 18 mm): 0.0032 g H_2O .

$C_{20}H_{24}N_2O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 5.06. Gef. H_2O 5.40.

Decarboxylierung der β-Yohimboasäure: 2 g der einheitlichen Säure wurden, wie bisher, mit Natronkalk in der Hochvakuum-Sublimationsapparatur erhitzt. Aus dem Sublimat (1 g) wurden leicht beim Verreiben mit Alkohol die langen Nadeln des Yohimbols erhalten. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, blieben Drehung $[\alpha]_D^{18} = -0.42^{\circ} \times 100/0.42 \times 1 = -100.0^{\circ}$ in Pyridin und der Zers.-Pkt. 305° konstant.

γ -Yohimbin.

Bei der Reindarstellung von Iso-yohimboasäure nach dem in den IV. Mitteilung (l. c.) angegebenen Verfahren hatte sich ein Rückstand angesammelt, in dem sich neben anderen Basen eine in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche vorfand. Auf Grund dieser Eigenschaft ließ sie sich relativ leicht von den anderen trennen und durch mehrfaches Umkrystallisieren einheitlich erhalten. Die in gut ausgebildeten Blättchen krystallisierende Substanz schäumt bei 100° auf und wird dann wieder fest, um sich bei 240° zu zersetzen.

Die Krystallwasser-Bestimmung ergab 3 Mol., die so fest gebunden sind, daß sie beim Umlösen aus absol. Alkohol nicht abgespalten werden und nur unter Gelbfärbung der Substanz völlig herausgetrocknet werden können.

0.093 g Sbst. (24 Stdn., 118°, 18 mm über P₂O₅): 0.0128 g H₂O.

C₂₁H₂₆N₂O₃ + 3H₂O. Ber. H₂O 13.17. Gef. H₂O 13.67.

Das Trihydrat zeigt in 0.71-proz. Pyridin-Lösung:

$$[\alpha]_D^{25} = -0.20^\circ \times 100/0.71 \times 1 = -28.3^\circ.$$

γ -Yohimbin-Chlorhydrat: 0.5 g γ -Yohimbin wurden durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die methanolische Aufschlammung in das Chlorhydrat übergeführt, dieses abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol blieb die Drehung konstant.

In wäßriger Lösung war $[\alpha]_D^{25} = +0.18 \times 100/0.48 \times 1 = +37.6^\circ$.

Der Zers.-Pkt. ist 312°. Die Substanz ist wasser-frei.

 γ -Yohimboasäure.

3 g reines einheitliches γ -Yohimbin wurden in einer Lösung von 3 g gepulvertem Ätzkali in 15 ccm gewöhnlichem Alkohol durch mehrstündiges Kochen verseift. Die Aufarbeitung ist die gleiche, wie bei der β -Säure beschrieben. Auch hier fiel die Säure in noch alkalischem Medium beim Ansäuern aus. Erhalten 2.1 g. Da sich mit Alkohol kein Anhydrid bildete, mußte die Säure durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Ammoniakwasser rein dargestellt werden.

In Pyridin war die Drehung bei einem $[\alpha]_D^{25} = +0.69^\circ \times 100/0.77 \times 1 = +89.5^\circ$ konstant.

Die Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, daß sich nur unter Bräunung der Substanz heraustrocknen läßt. Der Zers.-Pkt. liegt bei 252°.

0.0692 g Sbst. (24 Stdn. bei 118°, 18 mm über Phosphorpentoxyd): 0.0035 g H₂O.

C₂₀H₂₄N₂O₃ + H₂O. Ber. H₂O 5.06. Gef. H₂O 5.05.

Decarboxylierung der γ -Yohimboasäure.

0.6 g γ -Yohimboasäure wurden mit 0.6 g Natronkalk innig gemischt und in der Hochvakuum-Sublimationsapparatur rasch auf 300–350° erhitzt. Erhalten 0.35 g Sublimat. Beim Anfeuchten mit Äthanol bildeten sich die charakteristischen Nadeln des Yohimbols, die, auf kleiner Porzellan-Filternutsche abgesogen, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus absol. Äthanol den Zers.-Pkt. 305° zeigten.

In Pyridin war $[\alpha]_D^{25} = -0.32^\circ \times 100/0.34 \times 1 = -95.2^\circ$, wobei die Genauigkeit, der kleinen möglichen Einwaage wegen, $\pm 5.0^\circ$ beträgt. Trotz dieser Differenz gegen die sonst gefundene Drehung von -100° für Yohimbol besteht kein Zweifel an der Identität des hier erhaltenen Decarboxylierungsproduktes mit Yohimbol.

Corynanthesäure.

0.5 g Kaliumsalz der Säure⁹⁾ wurden in Wasser gelöst und in der Wärme tropfenweise mit 2-n. Essigsäure versetzt. Die konz. Lösung erstarrte zum Brei feiner Nadeln, die nach 2-stdg. Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurden. Erhalten 0.35 g. Nach 3-mal wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Ammoniak blieben Zers.-Pkt. 256° und Drehung konstant.

In Pyridin war $[\alpha]_D^{15} = -0.33^{\circ} \times 100/0.57 \times 1 = -58.0^{\circ}$. Die Säure krystallisiert mit 2 Mol. Wasser.

0.0902 g Subst. (24 Stdn. bei 118°, 18 mm über Phosphorpenoxyd): 0.0084 g H₂O.
C₂₀H₂₄N₂O₃ + 2H₂O. Ber. H₂O 9.57. Gef. H₂O 9.31.

Decarboxylierung von Corynanthesäure: 1 g corynanthesaures Kalium wurde mit 1 g Natronkalk innig vermischt und wie gewöhnlich erhitzt. Es sublimierte nur ein kleiner Teil an den Kühlkörper (0.25 g). Mit wenig Äthanol unterm Mikroskop betupft, entstanden Krystalle, deren Gestalt von der des Yohimbols deutlich verschieden war. Beim Umkrystallisieren aus absol. Äthanol verschwand ihre gelbe Farbe nicht, und es konnten deutlich drei verschiedene Individuen nach erfolgtem Auswachsen der Krystalle erkannt werden, deren Löslichkeit in Alkohol keine großen Unterschiede aufwies. Auf eine Trennung der sehr geringen Mengen mußte deshalb verzichtet werden. Yohimbol kann jedenfalls sicher hier nicht entstanden sein.

Dehydrierung der Isomeren mit Selen.

Die Dehydrierung sämtlicher isomeren Säuren, mit Ausnahme der Corynanthesäure, wurde stets nach dem gleichen Schema ausgeführt, weshalb eine einmalige Beschreibung der Reaktion genügt: 5 Tle. der Säure wurden jeweils mit 3 Tln. Natronkalk und 5 Tln. gepulvertem Selen gut vermischt und in der Hochvakuum-Sublimationsapparatur langsam innerhalb 5–10 Min. auf 300–350° erhitzt. Dabei trat eine heftige Entwicklung von Selenwasserstoff auf, so daß zeitweise die Wärme-Zufuhr unterbrochen werden mußte. An den Kühlkörper sublimierte, neben geringen Mengen Selen, ein gelblicher Körper (1.25 Tle.).

Das Sublimat wurde öfters mit trockenem Benzol extrahiert und die Extrakte auf ein kleines Volumen eingeengt. Hierbei schieden sich farblose Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol rein erhalten wurden. Ihr Schmp. lag bei 211°. Weder in Pyridin, noch in Alkohol zeigte sich eine Drehung, so daß angenommen werden muß, daß die Asymmetrie-Zentren aufgehoben worden sind. Racemisation ist unwahrscheinlich, da bei der Decarboxylierung, die unter gleichen Bedingungen vor sich geht, die Drehung erhalten bleibt.

2.540 mg (krystallwasser-freie) Subst.: 7.610 mg CO₂, 1.130 mg H₂O. — 2.365 mg Subst.: 7.100 mg CO₂, 1.005 mg H₂O. — 3.650 mg Subst.: 0.333 ccm N (21°, 742 mm).

[C₁₈H₁₂N₂]₂O. Ber. C 81.79, H 4.58, N 10.61.
Gef. „ 81.71, 81.88, „ 4.98, 4.76, „ 10.34.

⁹⁾ Dargestellt von Hrn. Prof. Fourneau, Paris.