

Die Berechnung der theoretischen Isobaren-Werte erfolgt nach den Gleichungen:

$$c = \frac{\alpha \cdot \frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}}{1 + \frac{1}{k} \cdot \frac{p}{RT}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{und } \ln k_2 = \frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln k_1 \dots \dots \dots (7).$$

Es wird mit der Wärme-Tönung gerechnet, welche bei der Gasbindung an die aus dem Schmelzfluß kristallisierte Substanz auftritt. Die Benutzung der Werte, welche mit der aufgelockerten Substanz erhalten wurden, erscheint nicht als zulässig. Aus der Isotherme bei 0° folgte $\alpha = 0.251$ und $\beta = 0.0174$ bei $T_1 = 273^\circ$. R ist in Gleichung (3) für Schwefelwasserstoff gleich 61660 (berechnet aus $pV = RT$, wobei v_{H_2S} bei $T = 273^\circ$ und $p = 760$ mm gleich 22150 ist). Nach (4) ist $1/k_1 = \beta \cdot R \cdot T_1 = 292900$; U ist gleich 8000 cal., R in (7) gleich 2 cal., $T_1 = 273^\circ$. Die Gleichungen lauten also:

$$c = \frac{0.251 \cdot \frac{1}{k_2} \cdot \frac{760}{61660 \cdot T_2}}{1 + \frac{1}{k_2} \cdot \frac{760}{61660 \cdot T_2}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{und } \ln k_2 = \frac{8000}{2} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln \frac{1}{292900} \dots \dots \dots (7).$$

Bezeichnet man die Versuchs-Temperaturen mit T_{abs} , die berechneten Mol. H_2S mit c_1 und die früher experimentell gefundenen mit c, so erhält man die folgende Aufstellung:

T_{abs}	221.5	231.3	241.2	251.2	261.4	273.0	241.1	221.4
c_1	0.250	0.249	0.248	0.245	0.241	0.233	0.248	0.250
c	0.250	0.250	0.249	0.243	0.240	0.235	0.249	0.252
T_{abs}	273.0	292.8	313.0	329.8	350.2	373.1	385.0	404.1
c_1	0.234	0.206	0.160	0.117	0.073	0.039	0.028	0.017
c	0.235	0.205	0.172	0.129	0.074	0.036	0.026	0.014

Für die leihweise Überlassung von Materialien sei der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft ergebenster Dank ausgesprochen.

456. K. Warnat: Über den Schmelzpunkt des reinen Yohimbins (Bemerkung zu der Mitteilung von G. Hahn und W. Schuch¹⁾).

[Aus d. Laborat. d. F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel.]
(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Der von Spiegel und Thoms angegebene Schmelzpunkt des Yohimbins 231° bzw. 234° ist auch bei der Aufnahme dieses Alkaloids in das Deutsche Arzneibuch, 6. Ausgabe, übernommen worden und wird dort als wichtiges Kriterium angeführt ($230-235^\circ$). Nun behaupten plötzlich G. Hahn und W. Schuch in ihrer letzten Mitteilung über Yohimbe-Alkaloide¹⁾, reines Yohimbin habe den Schmp. $215-216^\circ$. Dadurch ist eine gewisse Unsicherheit in die Reihen der Hersteller und Verbraucher des Yohimbins getragen worden.

¹⁾ G. Hahn u. W. Schuch, B. 68, 1638 [1930].

G. Hahn und W. Schuch haben ihr Rein-Yohimbin durch fraktionierte Krystallisation eines Handels-Yohimbins, das als hauptsächlichliche Verunreinigung sog. α -Yohimbin enthielt, gewonnen. Ich habe mich früher auch mit der Trennung dieser beiden Alkaloide befaßt und gefunden, daß sie durch fraktionierte Krystallisation durchaus nicht so leicht zu erreichen ist; denn mein „Iso-yohimbin“²⁾ ist nichts anderes als das von Lillig und Kreitmair³⁾, sowie G. Hahn und W. Schuch beschriebene α -Yohimbin; besonders charakteristisch ist der hohe Zersetzungspunkt der zugehörigen Säure (284°). Die spezif. Drehungen habe ich seinerzeit nicht bestimmt, da mir damals kein Polarisations-Apparat zur Verfügung stand. Gerade dieses Iso-yohimbin erniedrigt den Schmp. 234° leicht auf 212–218°, so daß ich von vornherein vermutete, daß G. Hahn und W. Schuch einer Täuschung zum Opfer gefallen sind. Auch die Angabe, daß die Säure beim Verestern nur Hydrochlorid von der Drehung 70–95° liefere, läßt auf ein unreines Produkt schließen.

Ich habe nochmals einige Versuche mit reinem Yohimbin gemacht und finde im Gegensatz zu Hahn und Schuch als Schmelzpunkt des reinen Yohimbins die Zahl 234–235°. Es liegt also durchaus kein Anlaß vor, den Schmp. 234° zugunsten des von 215–216° aufzugeben.

Beschreibung der Versuche.

Yohimbin-Hydrochlorid.

Untersucht wurde das Handels-Yohimbin „Roche“. Das Hydrochlorid stellt eine schwach grünliche, in Blättchen krystallisierende Substanz dar vom Schmp. 300–301° und hat in wäßriger Lösung ($c=0.800$, $\alpha=+1.63^\circ$, 2-dm-Rohr) die spezif. Drehung $[\alpha]_D^{25} = +101.9^\circ$. Eine 1-proz. Lösung ist wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes bei Zimmer-Temperatur kaum herzustellen.

Yohimbin-Base.

2 g Yohimbin-Hydrochlorid wurden in 250 ccm Wasser bei 55° gelöst, die Base wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen; auf Ton getrocknet, Schmp. 234–235°, bei 100° getrocknet 234°. Ausbeute 1.76 g = 97,2% d. Th. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 234°. Spezif. Drehung der bei 100° getrockneten, nicht umkrystallisierten Substanz in Pyridin ($c=0.921$, $\alpha=+1.82^\circ$, 2-dm-Rohr) $[\alpha]_D^{20} = +98.8^\circ$.

Yohimboasäure.

12 g Ätzkali wurden mit 120 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, worauf portionsweise 10 g Yohimbin-Hydrochlorid zugegeben und weitergekocht wurde, bis alles gelöst war. Die grünliche Lösung wurde filtriert und das Filtrat in der Hitze mit verd. Salzsäure neutralisiert, worauf die Yohimboasäure plötzlich krystallinisch ausfiel. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde sie kurze Zeit bei 100° getrocknet. Ausbeute 8.4 g = 91,3% d. Th. Der Schmelzpunkt lag zunächst zu hoch, nämlich undeutlich bei 265–269°; vermutlich enthielt die Säure Anhydrid. Durch Lösen

²⁾ Kurt Warnat, B. 59, 2388 [1926].

³⁾ Lillig u. Kreitmair, Mercks Jahresber. 1928, 20.

in Methylalkohol wurde das reine Anhydrid vom Schmp. 298° erhalten. Dieses gab durch Kochen mit Wasser die Säure vom richtigen Schmp. 259°. Die spezif. Drehung ($c=0.835$, $\alpha=+2.09^{\circ}$, 2-dm-Rohr, Pyridin) stimmt gut mit der von G. Hahn und W. Schuch neuerdings angegebenen überein: $+125.1^{\circ}$.

Das gleiche Handels-Yohimbin wurde nochmals gereinigt, wodurch sich aber die Konstanten kaum änderten. Das Hydrochlorid schmolz dann bei 302° und zeigte die Drehung $[\alpha]_D^{25} = +103.3^{\circ}$. Die Base schmolz bei 234—235°, umkristallisiert bei 235°; $[\alpha]_D^{25} = +98.3^{\circ}$. Das Yohimboasäure-anhydrid schmolz bei 298°, die Säure bei 259—260°. Die so erhaltene Säure wurde verestert, wobei wieder Yohimbin-Hydrochlorid der Drehung $+102.8^{\circ}$ erhalten wurde. Die von G. Hahn und W. Schuch gefundene Drehung von 70—95° ist typisch für eine Verunreinigung mit Iso-yohimbin.

457. G. Hahn und W. Schuch: Über die Identität von α -Yohimbin mit Iso-yohimbin.

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

(Eingegangen am 24. Oktober 1930.)

In der voranstehenden Mitteilung macht K. Warnat darauf aufmerksam, daß das von ihm 1926 isolierte¹⁾, und als Iso-yohimbin bezeichnete Alkaloid, identisch sei mit dem zuerst 1928 von Lillig und Kreitmair²⁾, dann unabhängig von diesen von G. Hahn und W. Schuch³⁾ aufgefundenen α -Yohimbin. Versuche die über die Gewinnung dieser beiden Nebenalkaloide Aufschluß geben, und Kriterien, die ihre Identität dartun, sind von K. Warnat nicht angegeben.

Da der eine von uns zusammen mit W. Brandenburg⁴⁾ für ein Nebenalkaloid vom Zers.-Pkt. 239—240°, das im übrigen mit den wenigen, von K. Warnat (l. c.) angegebenen physikalischen Daten Übereinstimmung zeigte, ebenfalls den Namen „Iso-yohimbin wählte, wird durch die obige Feststellung K. Warnats der Eindruck erweckt, als sei auch unser „Iso-yohimbin“ mit α -Yohimbin identisch.

Wir sehen uns deshalb veranlaßt, hervorzuheben, daß es ohne Belang ist, wenn K. Warnat sein früher mit Iso-yohimbin bezeichnetes, aber nicht scharf charakterisiertes Präparat heute mit α -Yohimbin identisch findet. Davon bleibt die Tatsache unberührt, daß ein Nebenalkaloid existiert, dem G. Hahn und W. Brandenburg die Bezeichnung „Iso-yohimbin“ zugelegt haben, und dessen schon wiederholt nachgeprüfte physikalische Daten, in der auf S. 2962 folgenden Zusammenstellung noch einmal aufgeführt werden.

Die Unterschiede gegen α -Yohimbin — wir haben das von uns isolierte Präparat mit einer von der Firma E. Merck freundlichst überlassenen Probe identifiziert — sind derart auffällige, daß eine Identität der beiden Isomeren ausgeschlossen ist.

Da nun das α -Yohimbin sowohl wie auch das Iso-yohimbin von Hahn und Brandenburg relativ leicht zugänglich sind, sind wir gerne bereit, Proben

1) K. Warnat, B. 59, 2388 [1926].

2) Lillig u. Kreitmair, Mercks Jahresber. 1928, 20.

3) G. Hahn u. W. Schuch, B. 63, 1638 [1930].

4) G. Hahn u. W. Brandenburg, B. 60, 669 [1927].