

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].

zur Nachprüfung zur Verfügung zu stellen; von dieser Möglichkeit hat Hr. K. Warnat leider keinen Gebrauch gemacht und dadurch der Vermutung Raum gegeben, daß sich seine — experimentell allerdings nicht begründete — Behauptung auch auf unser „Iso-yohimbin“ beziehen soll.

	Lillig u. Kreitmair		Hahn u. Schuch			Hahn u. Schuch	
	Zers.- Pkt.	$[\alpha]D$	Zers.- Pkt.	$[\alpha]D$		Zers.-Pkt.	$[\alpha]D$
α -Yohimbin..	246 ^o	—25.05 ^o Alkohol	235 ^o	—22.5 ^o —9.3 ^o Py.	Iso-yohim- bin ⁶⁾	239—240 ^o	+99 ^o Py.
α -Yohimbin- Chlorhydrat.	286 ^o	+58.3 ^o H ₂ O	286 ^o	+55.0 ^o H ₂ O	Iso-yohim- bin-Chlor- hydrat	298 ^o	+103.8 ^o H ₂ O
α -Yohimboa- säure + 1H ₂ O			287 ^o	+49.6 ^o Py.	Iso-yohim- boasäure + 1H ₂ O	269—270 ^o	+147 ^o Py.
α -Yohimboa- säure (wasser- frei)	280 ^o	+56.9 ^o Py.					

Weitere Unterschiede:

1. Iso-yohimboasäure liefert bei der Decarboxylierung Yohimbol; α -Yohimboasäure liefert kein Yohimbol⁶⁾.

2. Die Iso-säure geht mit Alkohol vorübergehend in Lösung um sich sofort in Form des praktisch in Alkohol unlöslichen Anhydrids wieder auszuscheiden; α -Yohimboasäure dagegen löst sich spielend in Alkohol und kann auch durch weitgehendes Einengen der Lösung nicht wieder daraus abgeschieden werden. Erst Wasser-Zusatz bewirkt Ausfällung.

3. Iso-yohimbin liefert in fast quantitativer Ausbeute ein Diacetylprodukt⁷⁾, α -Yohimbin liefert dagegen kein Diacetylprodukt, sondern wird unter den Acetylierungs-Bedingungen in unkontrollierbarer Weise verändert (Verharzung).

Was den Zers.-Pkt. des von uns vorläufig als β -Yohimbin bezeichneten Präparates und dessen merkwürdiges Verhalten beim Verseifen und Wiederverestern angeht, so haben wir uns in der von K. Warnat beanstandeten Stelle ausdrücklich die Klärung dieser Angelegenheit vorbehalten, und werden hierzu Stellung nehmen, sobald die Versuche darüber abgeschlossen sind, an deren Ausführung der eine von uns durch Beurlaubung zu Studienzwecken bisher verhindert war.

⁶⁾ In unserer Zusammenstellung B. 63, 1642 [1930] ist irrtümlich ein falscher Wert für die Drehung angegeben.

⁶⁾ siehe B. 63, 1640 [1930].

⁷⁾ siehe B. 62, 2953 [1929].