

Gesamtmoleküls ausmachen, durch chemische Methoden, wie den Ozon-Abbau, nicht erkannt werden.

Die Bestimmung der Molekülgröße auf chemischem Wege ist nur bei hemi-kolloiden Molekülen, also bei Molekülen von einem Durchschnitts-Polymerisationsgrad von ca. 100 mit Erfolg möglich, falls charakteristische Endgruppen vorliegen, denn dort machen diese Endgruppen einen analytisch nachweisbaren Betrag des Gesamtmoleküls aus. Ein so geringer Durchschnitts-Polymerisationsgrad von ca. 100 kommt aber für den Kautschuk nicht in Betracht, worauf ich schon verschiedene Male hinwies⁹⁾; Polyprene von diesem Durchschnitts-Polymerisationsgrad haben ganz andere Eigenschaften, sie zeigen hemi-kolloiden Charakter¹⁰⁾.

R. Pummerer läßt auch in dieser neuesten Arbeit die zahlreichen Erfahrungen über den Bau der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und speziell des Kautschuks unerörtert, und beschreitet darum Wege zur Ermittlung des Molekulargewichtes, die in diesem Gebiet nicht gangbar sind.

219. K. Warnat: Über Yohimbin und Quebrachin¹⁾. (Bemerkung zu der Abhandlung von G. Hahn und W. Schuch²⁾: Über die Identität von α -Yohimbin mit Iso-yohimbin.)

[Aus d. Laborat. d. Firma F. Hoffman-La Roche & Co., A.-G., Basel.

(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Hr. G. Hahn geht in seinen Bemerkungen zu meiner Mitteilung: „Über den Schmelzpunkt des reinen Yohimbins“ auf die Hauptsache, nämlich meine Feststellung, daß die Angabe über den Schmelzpunkt des Yohimbins im Deutschen Arzneibuch, VI. Ausgabe, zu Recht besteht, gar nicht ein. Ich habe im Jahre 1926³⁾ über zwei Alkaloide, die ich aus Rückständen der Yohimbin-Fabrikation der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel, isoliert habe, berichtet. Dem einen habe ich damals den Namen „Iso-yohimbin“ gegeben. Vier Monate später veröffentlichten G. Hahn und W. Brandenburg⁴⁾ eine Arbeit, in der sie ihrer Meinung nach dieselben Alkaloide beschrieben. Für das eine Alkaloid übernahmen sie meine Bezeichnung Iso-yohimbin, das andere, identisch mit meinem Dihydro-yohimbin, nannten sie Allo-yohimbin. Es wäre damals Sache des Hrn. Hahn gewesen, sich Proben der Alkaloide von mir zu beschaffen und ihre Identität zu beweisen, wenn er seinem Alkaloid denselben Namen gibt. Dies wäre um so mehr seine Pflicht gewesen, wenn er, wie er jetzt sagt, meine Angaben über die Alkaloide als ungenügend betrachtet. Daß Hr. Hahn mir jetzt zumutet, ich solle mir Proben von ihm zur Verfügung stellen lassen und die Alkaloide vergleichen, ist bei dieser Sachlage unangebracht. Auf jeden Fall ist mein „Iso-yohimbin“ von 1926 mit dem α -Yohimbin identisch.

⁹⁾ vergl. z. B. B. 59, 3036 [1926]; ferner von neueren Arbeiten A. 468, 1 [1929]; B. 63, 734, 921, 2888 [1930]; Helv. chim. Acta 13, 1324, 1361 [1930].

¹⁰⁾ vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, A. 468, 1 [1929].

¹⁾ Auf Wunsch der Redaktion stark abgeändert und gekürzt.

²⁾ B. 63, 2961 [1930]. ³⁾ K. Warnat, B. 59, 2388 [1926].

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

Fourneau und Page⁵⁾ haben bereits 1914 dargelegt, daß Yohimbin und Quebrachin identisch sind. Diese vollständig richtige Feststellung Fourneaus versucht Hr. Hahn in seiner Arbeit: „Über Quebracho-Alkaloide, I.“⁶⁾ zu widerlegen. Er kommt zum Ergebnis, daß beide Alkaloide verschieden voneinander sind. Ich habe Quebrachin verum hydrochloricum von E. Merck, Darmstadt, bezogen und mit Yohimbin verglichen. Beide sind völlig identisch. Auch G. Hahn hat ein Mercksches Präparat für seine Arbeit benützt. E. Späth⁷⁾ kommt zu demselben Ergebnis und findet keinen Unterschied zwischen dem Handels-Yohimbin und dem Quebrachin.

Ohne mich in eine Polemik einzulassen, möchte ich Hrn. Hahn raten, sich noch einmal mit den zwar „schon wiederholt nachgeprüften Daten“²⁾ seines Alkaloids Iso-yohimbin zu beschäftigen. Die bisher bekanntgegebenen Unterschiede desselben vom Yohimbin-Quebrachin sind so geringfügige, daß ich das Hahnsche Iso-yohimbin nicht als neues Alkaloid anerkennen kann, sondern auch diese Base für identisch mit dem Yohimbin halte.

Beschreibung der Versuche.

5 g Quebrachin verum hydrochloricum (Gesamtalkaloide aus Cortex Quebracho blanco) wurden genau so, wie Hr. Hahn es beschreibt, in 60ccm heißem Wasser gelöst. Durch Ammoniak-Zusatz wurde bei 60° die Base gefällt und nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen in methyalkoholischer Lösung durch Salzsäuregas in das Hydrochlorid übergeführt. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt, da das erste Hydrochlorid nicht farblos war. Erhalten wurden aus 8 g Quebrachin hydrochloricum 3.1 g Reinhydrochlorid.

Das Quebrachin-Hydrochlorid zeigt in Aussehen und Löslichkeit weitestgehende Übereinstimmung mit dem Yohimbin-Hydrochlorid. Es schmilzt bei 297–298°; Misch-Schmp. mit Yohimbin-Hydrochlorid 298°.

Quebrachin-Hydrochlorid:

$$\alpha_D^{18} = +100.8^\circ \text{ (Wasser, } C = 0.766, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.54^\circ).$$

Yohimbin-Hydrochlorid:

$$\alpha_D^{18} = +101.4^\circ \text{ (Wasser, } C = 0.986, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +2.00^\circ).$$

Quebrachinbase.

Die Quebrachinbase schmilzt gefällig bei 233–234°, aus Alkohol umkrystallisiert bei 234°, Yohimbinbase bei 234–235°, Misch-Schmp. 234°.

$$\text{Quebrachin: } \alpha_D^{19} = +105.1^\circ \text{ (Pyridin, } C = 0.81, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.71^\circ).$$

$$\alpha_D^{18} = +52.5^\circ \text{ (absol. Alkohol, } C = 1.19, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.25^\circ).$$

$$\text{Yohimbin: } \alpha_D^{20} = +103.5^\circ \text{ (Pyridin, } C = 0.9465, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.96^\circ).$$

$$\alpha_D^{19} = +54.6^\circ \text{ (absol. Alkohol } C = 0.999, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.09^\circ).$$

Das Quebrachosäure-anhydrid schmilzt bei 298°, Yohimboasäure-anhydrid bei 298–299°, Misch-Schmp. 298–299°.

Quebrachosäure-anhydrid:

$$\alpha_D^{20} = +133.5^\circ \text{ (Pyridin, } C = 0.835, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +2.23^\circ).$$

⁵⁾ E. Fourneau u. H. Page, C 1914, I 986. ⁶⁾ G. Hahn, B. 60, 1681 [1927].

⁷⁾ E. Späth u. H. Bretschneider, B. 63, 2997 [1930].

Yohimboasäure-anhydrid:

$$\alpha_D^{20} = +133.1^{\circ} \text{ (Pyridin, } C = 0.74, 2\text{-dm-Rohr, } \alpha = +1.98^{\circ}\text{)}.$$

Der Schmelzpunkt der durch Verkochen mit Wasser oder Ammoniak aus dem Anhydrid erhaltenen Säure ist ziemlich uncharakteristisch. Bei ganz langsamem Erhitzen liegt er, ebenso wie der der Yohimboasäure, bei $260-261^{\circ}$; Misch-Schmp. $260-261^{\circ}$.

Aus der Quebrachosäure wurde der Äthylester hergestellt. Dieser schmilzt, ebenso wie das Yohimbäthylin, bei $189-190^{\circ}$; Misch-Schmp. 189° .

Basel, 30. Januar 1931.

220. Alexander Müller: Die Struktur der stickstoff-haltigen Abkömmlinge der Oxy-anthrachinon-glucoside.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Vor kurzem¹⁾ wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Hydroxyle im Anthrachinon-Kern in den Stellungen 1.2 bzw. 1.8 unter Einbeziehung des Carbonyls Komplexe bilden, die von den bekannten „Dimrothschen Komplexen“ verschieden sind und auf die Substituierbarkeit nicht nur dieser, sondern auch aller anderen Hydroxyle im Kern entscheidenden Einfluß haben. In der vorliegenden Arbeit soll die Beteiligung des Carbonyls an dem Aufbau des Komplexes bewiesen werden.

Bekanntlich bilden die freien Oxy-anthrachinone mit Ammoniak ziemlich unbeständige Salze, die meistens schon an der Luft zerfallen. Werden dagegen glucosylierte Oxy-anthrachinone mit Ammoniak behandelt, so entstehen bei den Verbindungen vom Typus des Alizarins oder des Chrysazins wohlkristallisierte, beständige, stickstoff-haltige Substanzen, deren erster Vertreter von Glaser und Kahler²⁾ aus Acetoglucosyl-alizarin hergestellt wurde. Die genannten Forscher nahmen an, ein Diglucosido-1.2-dioxy-9.10-anthrahydrochinon (I) erhalten zu haben; es konnte aber bewiesen werden, daß die neue Verbindung nur einen Zuckerrest enthält³⁾. Die Haftstelle des Stickstoffs blieb dabei unaufgeklärt, da die unscharfen analytischen Ergebnisse die am nächsten liegende Annahme eines einfachen Ammoniumsalzes unsicher machten.

Bei den wiederaufgenommenen Untersuchungen, die zur Erkenntnis der (9)-1.2- bzw. 1-(9)-8-Komplexe führten, stellte es sich heraus, daß die α -Hydroxyle an der Bindung des Stickstoffs nicht unmittelbar beteiligt sind und daher, zur Erklärung der Tatsachen, bis zu einem gewissen Grade auf die Glaser-Kahlersche Formulierung zurückgegriffen werden muß.

Der Möglichkeit der Bildung eines Ammoniumsalzes steht bei den Verbindungen vom Typus des Alizarin- oder Chrysazin-glucosids zwar nichts im Wege, zumal das α -Hydroxyl in dem vorliegenden Falle zur Salzbildung durchaus befähigt ist, nur entsprechen die Eigenschaften der schön kristal-

¹⁾ A. Müller, B. **64**, 1057 [1931]. ²⁾ E. Glaser, O. Kahler, B. **60**, 349 [1927].

³⁾ G. Zemplén, A. Müller, B. **62**, 2107 [1929], s. a. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London, **1930**, 1136.