

### 157. Yasuhiko Asahina und Hirosi Akagi: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXVIII. Mittel.: Über die Zeorin-Gruppe (I).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 9. April 1938.)

Es gibt mehrere gegen Alkalien indifferente Flechtenstoffe, die weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalk gefärbt werden, von denen das von Paternò<sup>1)</sup> entdeckte Zeorin am häufigsten vorkommt. Wegen der sehr charakteristischen, hexagonalen Krystallformen läßt sich das Zeorin qualitativ sehr leicht erkennen. Trotz der späteren Untersuchungen von W. Zopf<sup>2)</sup> sowie von O. Hesse<sup>3)</sup> ist aber seine Molekularformel noch nicht sichergestellt, was wohl auf die schwierige Beschaffung der Substanz in größeren Mengen zurückzuführen ist.

Beim Extrahieren der in Japan heimischen Flechte *Parmelia leucotyliza* Nyl. haben wir neben Atranorin eine farblose neutrale Substanz erhalten, die anfangs ähnliche Eigenschaften wie das von Hesse<sup>4)</sup> beschriebene Caperidin aufwies: Durch Chromatographieren ließ sie sich jedoch in zwei Bestandteile trennen. Der eine ist das altbekannte Zeorin, während der andere, als neu in der Literatur, Leucotylin genannt werden soll.

Das Zeorin ist eine gesättigte Verbindung und dreht das polarisierte Licht nach rechts, was man bisher übersehen hat. Anfangs zogen wir dafür die Brutto-Formel  $C_{27}H_{46}O_2$  in Erwägung, deren prozentische Werte auch auf die Paternösche Formel  $C_{13}H_{22}O$  (C 80.4, H 11.3) gut paßten. Da aber das Zeorin die Liebermannsche Farbreaktion gibt, so dürfte es eher als ein Triterpenoid angesehen werden. Tatsächlich besitzt das peinlichst gereinigte Zeorin die Zusammensetzung  $C_{30}H_{52}O_2$  (C 81.00, H 11.79) und schmilzt dann bei 252°. Dank den umfassenden Untersuchungen von L. Ruzicka und Mitarbeitern lassen sich alle Verbindungen der Triterpenoidgruppe, wenn auch mit kleineren Substanz-Mengen<sup>5)</sup>, zu leicht charakterisierbaren aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrieren bzw. abbauen. Nachdem wir also diese Methode mit je 5 g Betulin und Roh-Agathendisäure aus Manila-Copal geprüft und die Bildung von Sapotalin bzw. Agathalin bestätigt hatten, unterwarfen wir 5 g Zeorin dem Selen-Abbau, wobei wir unter den Abbau-Produkten das Agathalin feststellen konnten. Hiermit wurde zum erstenmal gezeigt, daß die Flechten befähigt sind, ein Triterpenoid-Derivat, welches hinsichtlich der Agathalin-Bildung dem Lupeol<sup>5)</sup> <sup>6)</sup> verwandt ist, zu produzieren. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridin liefert es ein Monoacetat, während bei energischem Acetylieren das Anhydrozeorin-acetat entsteht — ein Zeichen, daß das Zeorin ein tertiäres Hydroxyl besitzt.

Das Leucotylin vom Schmp. 333° ist ebenfalls eine optisch aktive, gesättigte Verbindung; es besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{52}O_3$  und zeigt die Liebermannsche Reaktion. Alle drei Sauerstoffatome sind als Alkohol-Hydroxyle vorhanden, von denen das eine tertiär ist, da es beim Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin das Diacetat, bei energischem Acetylieren

<sup>1)</sup> B. 9, 346 [1876].

<sup>2)</sup> A. 288, 40, 64, 67 [1895]; 295, 255, 282, 243 [1897]; 297, 275 [1897]; 313, 331, 341 [1900]; 321, 47 [1902]; 327, 328 [1903]; 346, 120 [1906]; 364, 299, 301, 304—306 [1909].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 58, 482 [1898]; 65, 554 [1902]; 73, 161 [1906].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 57, 434 [1898].

<sup>5)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 184, 80 [1929]. <sup>6)</sup> Helv. chim. Acta 20, 1564 [1937].

jedoch das Anhydro-leucotylin-diacetat liefert. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt das letztere ein Mol. Wasserstoff auf und geht in das Desoxy-leucotylin-diacetat über. Merkwürdigerweise schmilzt dieses sehr tief und unscharf (95—105°), dessen Verseifungsprodukt, Desoxy-leucotylin, aber scharf bei 272—273°. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß das hydrierte Diacetat ein Gemisch von epimeren Produkten ist, bedingt durch verschiedene Lage der neu eingetretenen Wasserstoffatome, und die leichter lösliche Form uns beim Verseifen und Umlösen entgangen ist. Durch Selen-Abbau liefert das Leucotylin ebenfalls Agathalin, so daß man zwischen beiden Flechtenstoffen einen innigen Zusammenhang annehmen darf. Höchstwahrscheinlich ist das Leucotylin ein Oxy-zeorin. Ferner sind wir der Ansicht, daß andere Flechtenstoffe, die Zopf in der Zeorin-Gruppe untergebracht hat, meistens auch zu den Triterpenoiden gehören.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion von *Parmelia leucotylica* Nyl.

Bei 4—5-stdg. kontinuierlichen Extrahieren der Thalli mit Äther erhält man einen Auszug, aus dem sich schon in der Wärme Krystalle abscheiden. Die beim Einengen des Filtrats erhaltene zweite Krystallisation wird mit der ersten vereinigt und aus Methanol fraktioniert umgelöst.

Atranorin: Der in Methanol schwer lösliche Bestandteil bildet bei weiterem Umlösen aus Aceton farblose Prismen vom Schmp. 195°. Sie sind halogenfrei (Beilsteinsche Probe) und lösen sich in Alkalilauge mit gelber Farbe. Eine Mischprobe mit reinem Atranorin schmilzt auch bei 195°. Reinausbeute etwa 1%.

Neutrale Substanz: Beim Einengen des Filtrats verbleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher noch atranorinhaltig ist. Man rührt ihn mit kalter 10-proz. Kalilauge tüchtig um, saugt scharf ab und löst das Ungelöste aus Methanol einige Male um. Man erhält so farblose Nadeln, die gegen 260° schmelzen. Ausb. 0.5%. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk. Sie sind halogen- und methoxylfrei.

#### Chromatographische Trennung der neutralen Substanz.

Man löst 2 g oben erhaltene neutrale Substanz in 1 l Benzol und läßt die Lösung durch eine 1.8 cm dicke, 25 cm lange Aluminiumoxydschicht (standardisiert nach Brockmann, bezogen von Merck) unter mäßigem Druck durchstreichen. Dann wäscht man die Aluminiumoxydschicht mit Benzol nach, teilt sie in 5 gleiche Teile und extrahiert jeden Teil für sich mit Methanol. In einem Beispiel ergab die oberste Fraktion (I) beim Eluieren 0.5 g farblose Substanz, die gegen 330° schmolz (Leucotylin), die Fraktion IV 0.4 g einer gegen 250° schmelzenden Substanz, die sich durch den charakteristischen Habitus als Zeorin erwies. Aus der Fraktion II wurden 0.6 g eines Stoffes erhalten, der größtenteils aus Leucotylin bestand. Dagegen war die Fraktion III ein Gemisch von fast gleichen Teilen Zeorin und Leucotylin, so daß man durch Wiederholen der Operation die Trennung herbeiführen mußte. Die Fraktion V enthielt nichts Nennenswertes.

#### Zeorin.

Umgelöst aus Methanol, bildet das Zeorin farblose hexagonale Doppelpyramiden vom Schmp. 253°. Schnelles Krystallisieren aus Benzol führt zu

zierlichen, regelmäßigen sechsseitigen Tafeln. Es ist auch in Äther, Chloroform und Pyridin löslich. Die Chloroformlösung bleibt bei Zusatz von Tetranitromethan farblos. Die Acetanhydridlösung färbt sich durch konz. Schwefelsäure zuerst violettrot und verblaßt allmählich über Olivgrün.

0.0174 g Zeorin, gelöst in Pyridin zu 1.2 ccm,  $\alpha$ : +1.47° (24°, 1 dm). Mithin  $[\alpha]_D^{25}$ : +101.4°. Zur Analyse wurde die Substanz 5-mal aus Benzol umgelöst und im Vak. bei 145° getrocknet.

3.565 mg Sbst.: 10.580 mg CO<sub>2</sub>, 3.625 mg H<sub>2</sub>O. — 3.740 mg Sbst.: 11.135 mg CO<sub>2</sub>, 3.840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.00, H 11.79. Gef. C 80.94, 81.20, H 11.38, 11.49.

Monoacetat: Man erwärmt 0.1 g Zeorin mit 3 ccm Acetanhydrid unter Zusatz von 0.7 ccm Pyridin 4 Stdn. auf dem Wasserbade und verdünnt die klare Auflösung mit Wasser. Das Ausgeschiedene wird auf Ton getrocknet, in Benzol aufgenommen, durch Kohle entfärbt und verdampft. Zur Reinigung wird in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält ein farbloses kristallinisches Pulver vom Schmp. 178°. Die Chloroformlösung färbt sich durch Zusatz von Tetranitromethan nicht. Liebermannsche Reaktion hellrot.

3.555 mg Sbst.: 10.210 mg CO<sub>2</sub>, 3.465 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.94, H 11.19. Gef. C 78.33, H 10.90.

Anhydro-zeorin-acetat: Man kocht 0.2 g Zeorin 4 Stdn. in 4 ccm Acetanhydrid, wäscht das beim Erkalten ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit wenig Eisessig, löst in Benzol, filtriert und verdampft. Der sirupöse Rückstand erstarrt beim Reiben mit etwas Methanol kristallinisch und bildet farblose Prismen vom Schmp. 158°. Sie sind in Benzol leicht, in Eisessig und Methanol ziemlich schwer löslich. Die Chloroformlösung färbt sich mit einem Tropfen Tetranitromethan gelb. Liebermannsche Reaktion tiefrot.

3.860 mg Sbst.: 11.570 mg CO<sub>2</sub>, 3.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.97, H 11.19. Gef. C 81.75, H 11.22.

Anhydro-zeorin: Dargestellt durch Verseifen von Anhydro-zeorin-acetat mit heißer, 10-proz. methylalkohol. Kalilauge. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol und bleibt beim Verdampfen als Sirup. Erst beim Reiben mit warmem Methanol erstarrt es kristallinisch und bildet farblose Prismen vom Schmp. 203°. Es zeigt violettrote Liebermannsche Reaktion.

3.605 mg Sbst.: 11.195 mg CO<sub>2</sub>, 3.640 mg H<sub>2</sub>O. — 3.532 mg Sbst.: 10.900 mg CO<sub>2</sub>, 3.630 mg H<sub>2</sub>O. Mikro-Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.300 mg Sbst. in 4.300 mg Campher:  $\Delta = 7^\circ$ .

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O. Ber. C 84.42, H 11.81, Mol.-Gew. 426.4.  
Gef. „ 84.69, 84.17, „ 11.30, 11.50, „ 398.6.

### Leucotylin.

Aus Methanol umgelöst, bildet das Leucotylin farblose, dünne Prismen vom Schmp. 333°. Es ist in Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich, in Äther etwas schwerer, in Pyridin sehr leicht löslich. Die Chloroformlösung färbt sich durch Tetranitromethan nicht. Liebermannsche Reaktion anfangs orangerot, später olivgrün.

0.0214 g Sbst., gelöst in Pyridin zu 1.2 ccm,  $\alpha$ : +0.88° (24°, 1 dm). Mithin  $[\alpha]_D^{25}$ : +49.43°.

3.700 mg Sbst.: 10.620 mg CO<sub>2</sub>, 3.705 mg H<sub>2</sub>O. — 3.770 mg Sbst.: 10.800 mg CO<sub>2</sub>, 3.820 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.19, H 11.38. Gef. C 78.28, 78.13, H 11.20, 11.34.

**Diacetat:** Dargestellt durch 4-stdg. Erhitzen von 0.2 g Leucotylin mit 4 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin. Das durch Wasser-Zusatz ausgefällte Produkt wird durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt. Es bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 240°, ist in Methanol, Eisessig und Benzol leicht löslich. Beim Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge wird das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

3.840 mg Sbst.: 10.525 mg CO<sub>2</sub>, 3.575 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.93, H 10.36. Gef. C 74.75, H 10.42.

**Anhydro-leucotylin-diacetat:** Dargestellt durch 7-stdg. Kochen von Leucotylin (0.5 g) mit überschüss. Acetanhydrid (10 ccm). Die mit Wasser verdünnte Reaktionsflüssigkeit bleibt zuerst klar, erst beim Einengen scheiden sich daraus Krystalle aus. Aus Methanol umgelöst, bilden sie farblose Nadeln vom Schmp. 178°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in Methanol und Eisessig. Liebermannsche Reaktion orangegelb.

3.720 mg Sbst.: 10.540 mg CO<sub>2</sub>, 3.340 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.50, H 10.33. Gef. C 77.27, H 10.04.

**Anhydro-leucotylin:** Dargestellt durch Verseifen des Diacetats mittels methylalkohol. Kalilauge. Aus Benzol umgelöst, bildet es farblose Prismen vom Schmp. 235°. Liebermannsche Reaktion helloliv.

0.0462 g Sbst., gelöst in Pyridin zu 2 ccm,  $\alpha$ : +2.01° (27°, 1° dm). Mithin  $[\alpha]_D^{25}$ : +87.01°. 3.600 mg Sbst.: 10.715 mg CO<sub>2</sub>, 3.735 mg H<sub>2</sub>O. Mikro-Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.460 mg Sbst. in 6.437 mg Campher:  $\Delta = 6.6^\circ$ .

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.37, H 11.39, Mol.-Gew. 442.4.

Gef. „ 81.17, „ 11.61, „ 433.08.

**Katalytische Hydrierung des Anhydro-leucotylin-diacetats.**

Eine Suspension von 0.115 g frisch dargestelltem Palladiummohr in 15 ccm Eisessig wurde zunächst mit Wasserstoff gesättigt, dann mit 0.4175 g Anhydro-leucotylin-diacetat, gelöst in 45 ccm Eisessig, versetzt und in Wasserstoff-Atmosphäre so lange (4 Stdn.) geschüttelt, bis die Gas-Absorption beendet war. Aus dem Wasserstoff-Verbrauch von 21.2 ccm (23°, 753.5 mm) läßt sich eine Doppelbindung im Ausgangsmaterial (Mol.-Gew. 526.4) berechnen. Das beim Verdünnen mit Wasser aus der Eisessiglösung ausgeschiedene Reduktionsprodukt bildet beim Umlösen aus Benzol und dann aus Methanol ein farbloses krystallinisches Pulver, das bei 95—105° unscharf schmilzt. Es ist in Methanol, Äther und Benzol leicht löslich; die Chloroformlösung färbt sich mit Tetranitromethan nicht. Liebermannsche Reaktion purpurrot.

3.305 mg Sbst.: 9.368 mg CO<sub>2</sub>, 3.098 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.20, H 10.68. Gef. C 77.30, H 10.49.

**Desoxy-leucotylin:** Beim Kochen mit 10-proz. methylalkohol. Kalilauge wird das oben beschriebene Reduktionsprodukt verseift. Zur Reinigung wird das Verseifungsprodukt in Benzol aufgenommen, die Benzol-Lösung eingeengt, mit Ligroin versetzt und stehen gelassen, wobei das Desoxy-leucotylin in Form von farblosen Prismen (Schmp. 272—273°) erscheint. Es ist in Methanol, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Ligroin schwer löslich. Liebermannsche Reaktion orange, dann grünlich.

0.0515 g Sbst., gelöst in Pyridin zu 1.5 ccm,  $\alpha$ : +2.28° (21°, 1 dm). Mithin  $[\alpha]_D^{25}$ : +66.41°.

3.580 mg Sbst.: 10.625 mg CO<sub>2</sub>, 3.645 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.00, H 11.79. Gef. C 80.94, H 11.39.

## Selen-Abbau von Betulin und roher Agathendisäure.

Ein inniges Gemisch von je 5 g Betulin und Selen wurde 36 Stdn. auf 340—350° erhitzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde dann unter 1.5 mm destilliert, der Vorlauf (Sdp. 92—112°) aufgehoben, in Methanol gelöst und mit wenig methylalkohol. Pikrinsäure versetzt. Das so erhaltene Pikrat bildete bei wiederholtem Umlösen aus Methanol tief orangerote Nadeln vom Schmp. 127° (Sapotalin-pikrat!). Das aus 0.18 g Pikrat durch Alkali in Freiheit gesetzte Öl (75 mg) wurde unter Zusatz von 0.12 g Styphninsäure aus Methanol umgelöst, wobei orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 150° erhalten wurden (Sapotalin-styphnat!).

Zur Darstellung der Agathendisäure wurde fein pulverisiertes Manila-Copal in Äther gelöst, die Lösung zunächst mit 5-proz. Ammoniumbicarbonat- und dann mit 5-proz. Natriumcarbonatlösung geschüttelt und die Sodalösung angesäuert. Die so ausgeschiedene Roh-Agathendisäure bildete beim Trocknen ein amorphes Pulver, das bei 90—100° unter Aufschäumen schmolz.

Ein Gemisch von je 5 g roher Agathendisäure und Selen wurde 30 Stdn. bei 340—350° erhitzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Beim Destillieren des Äther-Extrakts unter 1.5 mm wurden 3 Fraktionen erhalten: I) 95—110° (0.35 g), II) 110—120° (0.2 g), III) 120—135° (0.1 g). Zur Darstellung des Pikrats und des Styphnats diente nur Frakt. I. Das aus Methanol umgelöste Pikrat bildet orangerote Nadeln vom Schmp. 137° (Agathalin-pikrat!).

3.715 mg Pikrat: 7.826 mg CO<sub>2</sub>, 1.392 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.12, H 4.28. Gef. C 57.45, H 4.19.

Das ebenso gereinigte Styphnat bildet orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 130° (Agathalin-styphnat!).

3.900 mg Styphnat: 7.947 mg CO<sub>2</sub>, 1.488 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.92, H 4.13. Gef. C 55.57, H 4.27.

## Selen-Abbau des Zeorins.

Ein Gemisch von je 5 g Zeorin und Selen wurde 40 Stdn. auf 340—350° erhitzt und das Produkt mit Äther extrahiert. Beim Destillieren des Äther-Extrakts unter 1.5 mm wurden erhalten: I) 90—100° (0.35 g), II) 100—110° (0.15 g), III) 110—126° (0.2 g). Das aus der Frakt. I dargestellte Pikrat bildete orangerote Nadeln vom Schmp. 137° (aus Methanol).

3.690 mg Pikrat: 7.748 mg CO<sub>2</sub>, 1.302 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.12, H 4.28. Gef. C 57.26, H 3.95.

Der aus dem obigen Pikrat durch Alkali regenerierte Kohlenwasserstoff lieferte ein Styphnat in orange-gelben Nadeln vom Schmp. 129—130° (aus Methanol).

3.540 mg Styphnat: 7.150 mg CO<sub>2</sub>, 1.335 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.92, H 4.13. Gef. C 55.08, H 4.22.

Auch ergaben die Fraktionen II und III dasselbe Pikrat bzw. Styphnat, dessen Mischprobe mit dem entsprechenden Derivat aus Agathendisäure keine Schmp.-Erniedrigung zeigte.

## Selen-Abbau des Leucotylin.

Ein Gemisch von 5 g Leucotylin und 7.5 g Selen wurde 36 Stdn. auf 340—350° erhitzt und die zerkleinerte Schmelze mit Äther erschöpfend extra-

hiert. Das beim Verdampfen des Äthers verbliebene Öl ergab beim Destillieren unter 1.5 mm: I) 90—105° (0.3 g), II) 105—115° (0.2 g), III) 115—125° (0.1 g). Aus allen Fraktionen wurde ein und dasselbe Pikrat vom Schmp. 137° (aus I 0.25 g, aus II 0.15 g und aus III 0.05 g) erhalten. Bei wiederholtem Umlösen aus Methanol blieb der Schmp. konstant und alle Mischproben mit dem Agathalinpikrat aus Manila-Copal blieben ohne Schmp.-Depression.

3.690 mg Pikrat: 7.750 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 57.12, H 4.28. Gef. C 57.28, H 4.37.

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff lieferte ein in orange-gelben Nadeln krystallisierendes Styphnat vom Schmp. 130° (aus Methanol), welches, gemischt mit dem Agathalinstyphnat aus Manila-Copal, auch bei derselben Temperatur schmolz.

3.845 mg Styphnat: 7.756 mg CO<sub>2</sub>, 1.401 mg H<sub>2</sub>O. — 3.790 mg Styphnat: 7.600 mg CO<sub>2</sub>, 1.380 mg H<sub>2</sub>O.

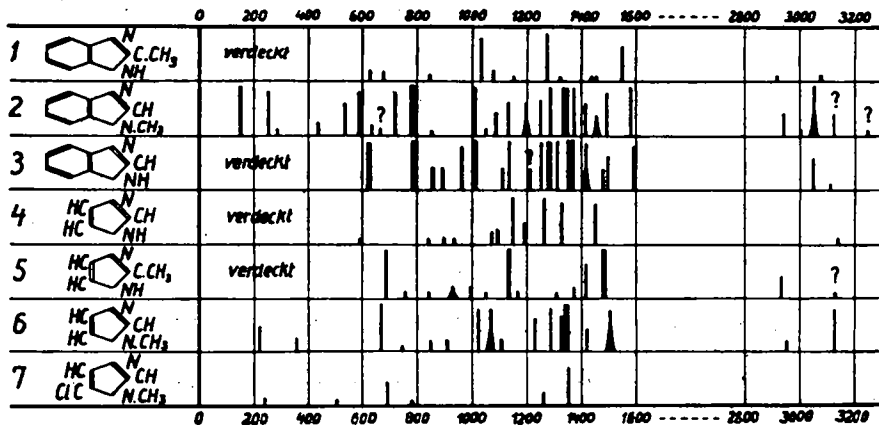
C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 54.92, H 4.13. Gef. C 55.01, 54.69, H 4.10, 4.07.

### 158. K. W. F. Kohlrausch und R. Seka: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XI. Mittell.: Imidazol.

[Aus d. Physikal. u. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 7. April 1938.)

Teilweise als Ergänzung zu der im hiesigen Institut von A. W. Reitz<sup>1)</sup> durchgeführten Untersuchung heterocyclischer Fünfer-Ringe, hauptsächlich aber als Vorarbeit für eine demnächst folgende Mitteilung über naphthalinartig kondensierte Systeme vom Typus des Indols berichten wir hier über die Raman-Spektren von Imidazol und Benzimidazol sowie von einigen Abkömmlingen dieser Stammkörper. Abbild. 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse.



Abbild. 1.

Abbild. 1 zeigt in der üblichen zeichnerischen Darstellung die Raman-Spektren von 1) 2-Methyl-benzimidazol, 2) 1-Methyl-benzimidazol, 3) Benzimidazol,

<sup>1)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **82**, 175 [1936]; **85**, 363 [1937]; **88**, 275, 381 [1937].