

## 127. Kurt Bodendorf und Heinz Eder: Über Raupin

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe]

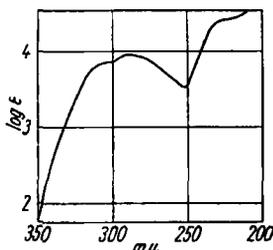
(Eingegangen am 1. März 1954)

Das von A. Stoll und A. Hofmann beschriebene Sarpagin aus *Rauwolfia serpentina* Benth. ist mit dem bereits vorher von K. Bodendorf und H. Eder isolierten Alkaloid Raupin identisch.

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir über ein neues Alkaloid von *Rauwolfia serpentina* Benth. berichtet, das wir als Raupin bezeichnen. Kurze Zeit danach berichteten A. Stoll und A. Hofmann<sup>2)</sup> ebenfalls über ein neues Alkaloid aus der gleichen Pflanze, das von ihnen als Sarpagin bezeichnet wird. Nach eingehender Untersuchung kann nun kein Zweifel darüber bestehen, daß das Sarpagin mit Raupin identisch ist.

Wir hatten seinerzeit dem neuen Alkaloid die Formel  $C_{20}H_{26}O_3N_2$  zugeschrieben, da es beim Trocknen i. Hochvak. bei 120° keinen Gewichtsverlust erleidet und demnach frei von Kristalllösungsmitteln zu sein schien. Eine erneute Nachprüfung bestätigte diesen Befund, zeigte aber, daß das Alkaloid bei 150° i. Hochvak. einen Gewichtsverlust erleidet und nach dem Trocknen eine Analyse liefert, deren Ergebnis mit der Formel  $C_{19}H_{22}O_2N_2$  übereinstimmt. Da wir unser Alkaloid regelmäßig durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt haben, muß es sich offenbar um 1 Mol. Kristall-Methanol handeln,

das ganz ungewöhnlich hartnäckig festgehalten wird. Diese Tatsache erscheint um so bemerkenswerter, als die Analysensubstanz anschließend noch aus Äthanol umkristallisiert worden war. Erneutes mehrfaches Umkristallisieren der aus Methanol umkristallisierten Substanz aus Äthanol liefert ein kristallmethanol-freies Produkt, aus dem das Kristall-Äthanol schon beim Trocknen i. Hochvak. bei 100° restlos abgegeben wird. Das UV-Spektrum



Abbild. UV-Spektrum von Raupin in Methanol ( $c = 1.278 \cdot 10^{-3}$ )

unserer Substanz (s. Abbild.) ist mit dem von Stoll und Hofmann angegebenen zweifellos identisch. Die spezif. Drehung in Pyridin beträgt  $[\alpha]_D^{20}$ : +52.5° (Stoll u. Hofmann 54°); wir hatten die Substanz als feine weiße Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 325° (Zers.) beschrieben, während Stoll und Hofmann gleichfalls von feinen (zu Büscheln vereinigten) Nadeln sprechen, die sich oberhalb von 300° zersetzen, ohne eigentlich zu schmelzen. Die von den Schweizer Autoren erwähnte Farbreaktion (beständige leuchtend violette Färbung mit  $FeCl_3$ -Eisessig und konz. Schwefelsäure) wird von unserem Präparat in gleicher Weise gegeben. Wir finden außerdem mit Salpetersäure eine braunviolette Färbung, die mit keinem der bisher bekannten Rau-

<sup>1)</sup> Naturwissenschaften 40, 342 [1953].

<sup>2)</sup> Helv. chim. acta 39, 1143 [1953].

wolfia-Alkaloide eintritt. Schließlich tritt auch mit unserem Präparat schon in der Kälte Reduktion von Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silbersalzlösung ein.

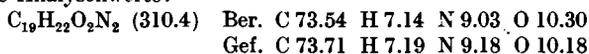
Zur weiteren Charakterisierung wurde die Verbindung acetyliert und lieferte dabei eine Diacetylverbindung vom Schmp. 229°, aus der durch Verseifung die Ausgangsbasis zurückerhalten werden konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

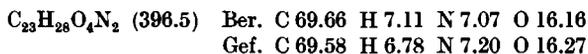
### Beschreibung der Versuche

Die aus der Droge durch Extraktion mit Alkohol gewonnenen Gesamtalkaloide wurden in mehrere Fraktionen abnehmender Basizität aufgeteilt. Der die mittelstarken Basen enthaltende Anteil lieferte beim Anreiben mit Methanol eine sehr schwer lösliche kristalline Fraktion, die zunächst aus Methanol, dann mehrmals aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Noch zweckmäßiger erwies sich folgendes Verfahren: Die durch Alkoholextraktion gewonnenen Gesamtalkaloide wurden in ausreichender Menge 2 *n* Essigsäure gelöst. Die klarfiltrierte Essigsäurelösung ließ man in überschüss. 2 *n* NaOH unter lebhaftem Rühren eintropfen und saugte die dabei entstandene Fällung unverzüglich ab. Das alkalische Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und anschließend mit starkem Ammoniak gefällt. Dabei wurden aus 1 kg Droge 2.4 g basischer Produkte als hellgelbe Fällung erhalten. Diese Fällung wurde zunächst mit Methanol angerieben, wobei das Raupin sofort kristallin ausfiel, dann wurde noch mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. etwa 0.6 g; Schmp. 325° (Zers.). Die i. Hochvak. bis zur Konstanz getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:



Acetylierung: 0.2 g Raupin wurden mit 5 g frisch destilliertem Acetanhydrid 20 Min. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Danach wurde das überschüss. Acetanhydrid i. Vak. abdestilliert. Der lackartige Rückstand wurde mit 5 ccm Wasser und 10 Tropfen 2 *n* Essigsäure angerieben, filtriert und mit 2 ccm 2 *n* NaOH gefällt. Die Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das erhaltene weiße amorphe Pulver ergab aus Benzol feine weiße Nadeln vom Schmp. 228–229°; Ausb. 0.155 g.



Aus dem natronalkalischen Filtrat konnten 0.04 g unverändertes Raupin zurückgewonnen werden.

50 mg der Diacetylverbindung wurden mit 2 ccm 2 *n* NaOH und 5 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei völlige Lösung eintrat. Darauf wurde angesäuert und ammoniakalisch gemacht, wobei 40 mg unverändertes Raupin zurückerhalten wurden.