

ALFRED BERTHO, MAX KOLL und M. ISHAK FEROSIE  
 Alkaloide der Pereiro-Rinde, IV<sup>1)</sup>  
 Über Geissospermin und Pereirin

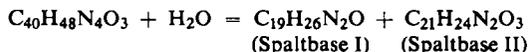
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juli 1958)

Es werden Aufbereitungsverfahren des Rindenextraktes aus *Geissospermum vellosii* beschrieben, wonach die Ausbeuten an *Geissospermin*,  $C_{40}H_{48}N_4O_3$ , gegenüber den früheren wesentlich erhöht werden. Durch Acetylierung weitgehend von dieser Base befreiter Extraktanteile und Reinigung an der Aluminiumoxydsäule wird eine Diacetylverbindung eines nativen Alkaloids  $C_{19}H_{24}N_2O$  gewonnen, das auch als Spaltbase I bei der Hydrolyse des Geissospermins mit Salzsäure auftritt. Diese kristallisierte Base wird *Pereirin* genannt. Die ebenfalls kristallisierte Spaltbase II aus Geissospermin,  $C_{21}H_{24}N_2O_3$ , ist amphoter. Die reduktive Spaltung von Diacetylpereirin und Spaltbase II mit Zinkstaub führt im ersten Fall u. a. zu 3-Äthyl-pyridin, einer krist. Base  $C_{19}H_{24}N_2$  und 3-Äthyl-indol (?), im zweiten u. a. zu 3,5-Dimethyl-pyridin (?), Carbazol und 3-Äthyl-indol. Aus den UV- und IR-Spektren des Geissospermins, des Pereirins (Spaltbase I), seines Diacetats, der Spaltbase II und der Base  $C_{19}H_{24}N_2$  werden strukturelle Eigenschaften dieser Verbindungen hergeleitet. Danach gehören Pereirin dem Indolintypus, Spaltbase II dem Indoltypus an.

Eine soeben erschienene Mitteilung von H. RAPOPORT, TH. P. ONAK, N. A. HUGHES und M. G. REINECKE<sup>2)</sup> veranlaßt uns, eine Reihe von Befunden zu veröffentlichen, die uns bereits seit einiger Zeit vorliegen<sup>3,4)</sup>.

Für das bereits von O. HESSE<sup>5)</sup> isolierte Hauptalkaloid *Geissospermin* der Rinde von *Geissospermum vellosii* hatten A. BERTHO und G. v. SCHUCKMANN<sup>6)</sup> die Formel zu  $C_{40}H_{48}N_4O_3$  berichtigt. Die später diskutierte Formel  $C_{40}H_{50}N_4O_3$ <sup>1,7)</sup> muß außer Betracht bleiben, weil sich Geissospermin, wie weiter unten ausgeführt wird, durch Hydrolyse mit 2n Salzsäure eindeutig in zwei kristallisierte Spaltstücke zerlegen läßt<sup>3,4)</sup>:



Ein weiteres, als *Pereirin* bezeichnetes Alkaloid wurde von HESSE<sup>5)</sup> in verlustreicher Prozedur aus den Geissosperminmutterlaugen als grauweißes amorphes Pulver isoliert. Ihm wurde lediglich auf Grund der unvollständigen Analyse eines amorphen Chloroplatinats die Formel  $C_{19}H_{24}N_2O$  zuerteilt. Ebenso wie Geissospermin zeigte auch das Hessesche Pereirin eine tiefrote Färbung mit konz. Salpetersäure. Eine

<sup>1)</sup> III. Mittel.: A. BERTHO und F. SARX, Liebigs Ann. Chem. **556**, 22 [1944].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **80**, 1601 [1958].    <sup>3)</sup> Diplomarb. M. KOLL, Univ. München 1956.

<sup>4)</sup> Diplomarb. M. I. FEROSIE, Univ. München 1957.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 2162 [1877]; Liebigs Ann. Chem. **202**, 141 [1880]; **277**, 300 [1893]; **284**, 195 [1895].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2278 [1931] (I. Mittel.).

<sup>7)</sup> A. BERTHO und F. MOOG, Liebigs Ann. Chem. **509**, 241 [1934] (II. Mittel.).

einheitliche Verbindung dieser Zusammensetzung ist aber bisher weder von uns noch von den amerikanischen Autoren<sup>2)</sup> in den Alkaloidextrakten beobachtet worden. Die Existenz einer solchen Base ist sehr fraglich. Das gleiche gilt für ein von uns früher als Pereirin angesprochenes amorphes Produkt, dem seinerzeit die Zusammensetzung  $C_{20}H_{26}N_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  zuerteilt wurde<sup>7)</sup>.

Wir benutzen die an und für sich sehr geeignete und schlecht zu umgehende Bezeichnung *Pereirin* jetzt endgültig für ein mittlerweile von uns kristallisiert erhaltenes Alkaloid der Zusammensetzung  $C_{19}H_{26}N_2O$ , das zunächst als kristallisierte Diacetylverbindung  $C_{23}H_{30}N_2O_3$  aus dem Alkaloidextrakt erhalten wurde. Der unter Verwendung von *2n* Salzsäure vorgereinigte Extrakt hatte nach der Acetylierung und Auftrennung an der Aluminiumoxydsäule nur mehr Spuren von Geissospermin, jedoch verhältnismäßig große Mengen der erwähnten Diacetylverbindung geliefert. Die Verwendung von *2n* Essigsäure an Stelle von *2n* Salzsäure führte dagegen auf dem gleichen Wege zu Geissosperminausbeuten, die sogar jene, wie sie uns aus früheren Aufarbeitungen ohne Verwendung von Mineralsäuren bekannt waren, nicht unwesentlich überschritten, während sich die Menge an Diacetylverbindung auf etwa die Hälfte erniedrigte. Diese Feststellungen berechtigten bereits zu dem Schluß, daß Geissospermin in der Kälte durch *2n* Salzsäure gespalten wird und daß das genuine Alkaloid Pereirin mit dem einen Paarling des Geissospermins identisch ist. In Bestätigung dessen greift *2n* Essigsäure reines Geissospermin in der Kälte nicht an, während *2n* Salzsäure die bereits eingangs erwähnte Spaltung verursacht.

Das von O. BEJAR, R. GOUTAREL, M.-M. JANOT und A. LE HIR<sup>8)</sup> erstmals beschriebene und in seiner Konstitution aufgeklärte Nebenalkaloid *Flavopereirin*  $C_{17}H_{14}N_2$  wurde von uns ebenfalls aufgefunden, nicht dagegen *Vellosin*, dessen Herkunft aus *Geissospermum vellosii* zweifelhaft ist<sup>5)</sup>. Wir befinden uns hier in Übereinstimmung mit den erwähnten amerikanischen Autoren<sup>2)</sup>, die jedoch über das Vorkommen einiger weiterer *Geissospermum*-Alkaloide berichten konnten. In der Konstitutionsfrage des Flavopereirins kamen A. HUGHES und H. RAPOPORT<sup>9)</sup> zu Ergebnissen, die mit jenen der französischen Forscher übereinstimmen.

Zwei *Acetylverbindungen*, eine Diacetylverbindung  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  (Schmp. 277°) und eine Monoacetylverbindung  $C_{40}H_{48}N_4O_2$  (Schmp. 282°), die wir neuerdings bei der Acetylierung des Extraktes neben Pereirindiacetat auffanden, gehören Basen der Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O_2$  und  $C_{38}H_{46}N_4O$  an, die als freie Basen noch nicht vorliegen.

#### AUFARBEITUNG DER ALKALOIDEXTRAKTE

Die Aufarbeitung der Alkaloidextrakte wurde wesentlich verbessert. Die alte Methode<sup>7)</sup>, bei der das Basen-Bleihydroxydgemisch mit Petroläther extrahiert wird, ist sehr aufwendig und zeitraubend. Die Aufarbeitung vereinfachte sich wesentlich, wenn man den von Alkohol befreiten pulverisierten Pereiro-Rindenextrakt zunächst mit *2n* Natronlauge bei 60° vorbehandelte, um alkalilösliche Extraktanteile zu entfernen, hierauf in *2n* Essigsäure löste und fraktioniert mit *2n* Natronlauge fällte<sup>4)</sup>. Die Fällung bis knapp  $p_H$  7 wurde verworfen. Aus den sich anschließenden beiden Fraktionen von  $p_H$  7 bis  $p_H$  7.5 und von  $p_H$  7.5 bis  $p_H$  8.5 ließ sich in einer Menge

<sup>8)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 2066 [1957].

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 1604 [1958].

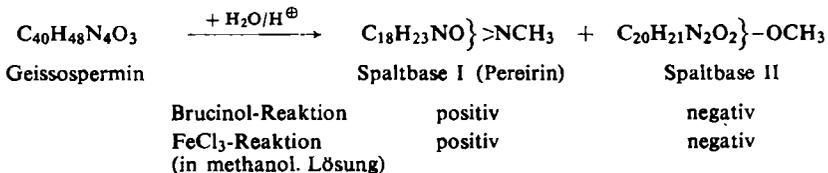
von 0,43 % der Rinde leicht *Geissospermin* isolieren. Aus den anfallenden Geissosperminmutterlaugen kann durch Acetylierung *Diacetylpereirin*,  $C_{23}H_{30}N_2O_3$ , (Schmp. 196°) gewonnen und durch anschließende Chromatographie über Aluminiumoxyd gereinigt werden. Bezüglich der Isolierung des *Flavopereirins* sei auf den Versuchsbericht verwiesen.

Über den *Hydratwassergehalt* des Geissospermins bestehen Unstimmigkeiten. Von uns wurde früher das Sesquihydrat (Schmp. 145–147°) und das Dihydrat (Schmp. 210–212°) des Geissospermins beobachtet. Damals konnten durch sorgfältige Entwässerung und Kontrolle der Wasserabgabe beim Sesquihydrat  $1\frac{1}{2}$  und beim Dihydrat 2  $H_2O$  festgestellt werden. K. WIESNER, W. RIDEOUT und J. A. MANSON<sup>10)</sup> erhielten wasserfreies Geissospermin (Schmp. 217–219°), als sie ein nach unserer alten Methode gewonnenes (amorphes!) Geissospermin durch Säulenchromatographie reinigten und 8 mal aus Äthylacetat umkristallisierten. Ihre Meinung, daß wir diese Komponente für ein Sesquihydrat hielten, beruht auf einem Irrtum, da dieses bei raschem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser anfällt und bei 145–147° schmilzt, einer Temperatur, bei der auch die Präparate von RAPOPORT<sup>2)</sup> schmelzen, die allerdings als Dihydrat angesehen werden. Unsere neuerdings aus Methanol/Wasser umkristallisierten Präparate hatten die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Dihydrats, dessen 5malige Umkristallisation aus trockenem Aceton zur kristallisierten wasserfreien Base (Schmp. 211°) führte.

#### SPALTUNG VON GEISSOSPERMIN MIT SALZSÄURE

Wie oben schon erwähnt, waren die Ausbeuten an Geissospermin und an Pereirin davon abhängig, ob 2*n* Salzsäure oder 2*n* Essigsäure zur Aufarbeitung der Rohextrakte benutzt worden war. Bei der Aufarbeitung mit Salzsäure fand man nur Spuren Geissospermin, während sich die Ausbeute an Diacetylpereirin auf etwa das Doppelte steigerte. Demnach konnte ein wesentlicher Teil des Diacetylpereirins erst dann gebildet worden sein, wenn Geissospermin unter der Einwirkung von Salzsäure in Pereirin und ein  $C_{21}$ -Spaltstück zerlegt worden war.

Tatsächlich ließ sich auch reines Geissospermin durch 2*n* Salzsäure in zwei einwandfrei definierbare Spaltstücke zerlegen:



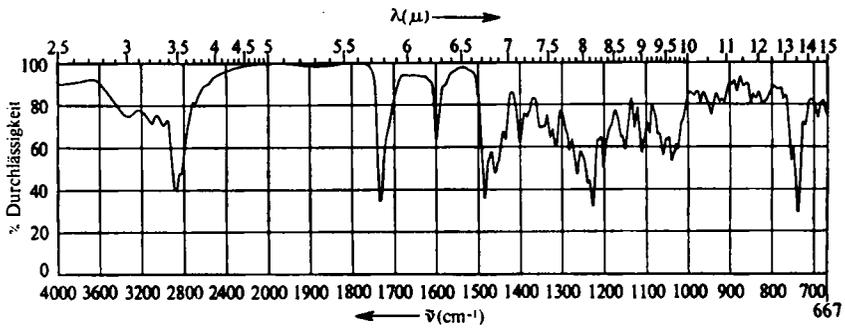
*Spaltbase I*,  $C_{19}H_{26}N_2O$ , fällt rein weiß, aber amorph an. Sie enthält die *N*-Methylgruppe des Geissospermins<sup>6) \*)</sup>. Die Base war uns kurz vorher bei der Spaltung des Geissospermins mit alkohol. Salzsäure in der Hitze als krist. Dihydrochlorid,  $C_{19}H_{26}N_2O \cdot 2HCl$ , in die Hände gefallen<sup>4)</sup>. BERTHO und MOOG<sup>7)</sup> hatten bereits gefunden, daß Geissospermin durch Mineralsäuren verändert wird. BERTHO und SARX<sup>1)</sup> hatten bei der Spaltung mit konz. Salzsäure eine damals als  $C_{20}H_{26}N_2O_2$

<sup>10)</sup> Experientia [Basel] 9, 369 [1953].

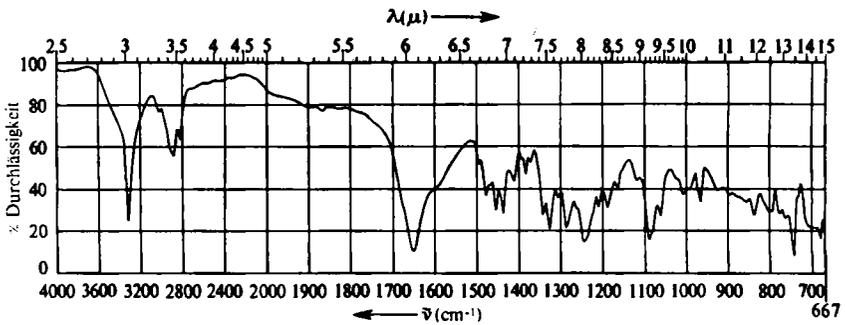
\*) *Anm. b. d. Korrr.*: Neuerdings sind Zweifel aufgetreten, ob die gefundenen *N*-Methylgehalte bei Geissospermin bzw. Pereirin und dessen Derivaten (HERZIG-MEYER-Methode) realer Natur sind.

formulierte Base (Spaltbase B) aufgefunden und sie durch ein krist. Hydrochlorid und ein krist. Jodmethylat charakterisiert. Hier lag in geringem Maße verunreinigte Spaltbase I vor. Auch WIESNER<sup>10)</sup> hatte sie bereits in Händen. Sie erwies sich als identisch mit Pereirin und ließ sich leicht mit Hilfe des Diacetats identifizieren. Die Besprechung des Pereirins erfolgt weiter unten (S. 2586).

*Spaltbase II*,  $C_{21}H_{24}N_2O_3$ , verhält sich amphoter und besitzt die im Geissospermin ursprünglich vorhandene Methoxygruppe<sup>6)</sup>. Die Verbindung löst sich sowohl in Laugen als auch in Säuren, flockt aus natronalkalischer Lösung erst beim Neutralpunkt aus und geht in kristalliner Form weder in hydrogencarbonat- noch in carbonatalkalischem Milieu in Lösung. Aus Aceton wird die Substanz in schönen farblosen Kristallen vom Schmp. 197° (Zers.) erhalten. Die für ihre Alkalilöslichkeit



Abbild. 1. IR-Spektrum von Geissospermin (fest, in KBr)

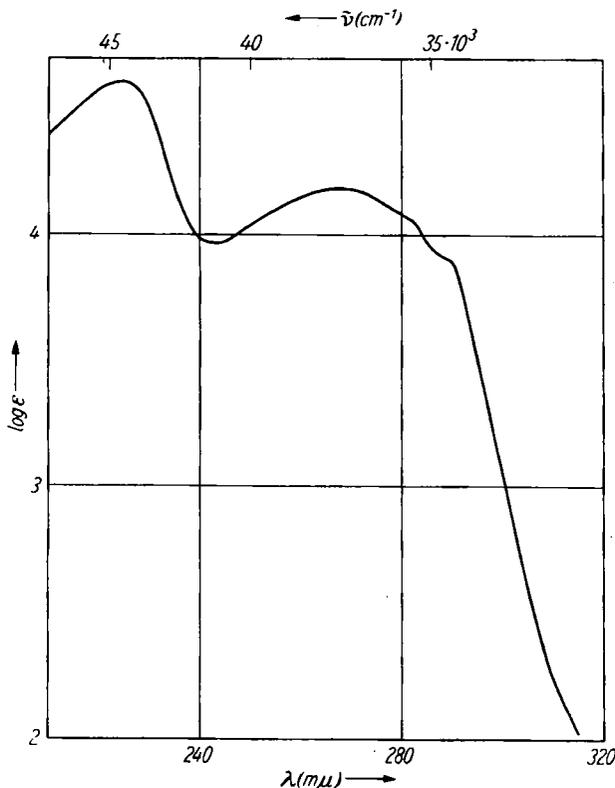


Abbild. 2. IR-Spektrum der Spaltbase II (fest, in KBr)

verantwortliche Gruppe kann erst durch die Hydrolyse des Geissospermins entstanden sein und ist in diesem selbst nicht vorhanden. Die im *IR-Spektrum des Geissospermins* (Abbild. 1) vorhandene Carbonylbande bei  $1734\text{ cm}^{-1}$  entspricht in ihrer Lage sowohl einer Estercarbonylgruppe als auch einer „aktiven“ *N*-Acylgruppe<sup>11)</sup>. Sie tritt im *IR-Spektrum der Spaltbase II* (Abbild. 2) als breite Bande bei

11) W. OTTING, Chem. Ber. 89, 1940 [1956].

1650  $\text{cm}^{-1}$  auf, eine Lage, die zu einer Carbonamidstruktur paßt (Carbonamid-I-Bande). Danach enthält die Spaltbase II kein freies Carboxyl, dessen  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz — sieht man von einigen speziell gelagerten Fällen ab<sup>12)</sup> — über 1680  $\text{cm}^{-1}$  liegen müßte. Dieses aus dem IR-Spektrum hergeleitete Ergebnis steht jedenfalls im Widerspruch zu unseren rein chemischen Befunden. Die Alkalilöslichkeit der Spaltbase II bleibt somit zunächst ungeklärt. Eine phenolische Gruppe, die ebenfalls dem sauren Charakter der Spaltbase II gerecht würde, ist gemäß dem IR-Spektrum nicht vorhanden. Bei der Bande bei 3320  $\text{cm}^{-1}$  bleibt die Entscheidung zwischen einer  $\text{NH}$ -Valenzschwingung eines sek. Amids oder eines Indolkörpers offen.



Abbild. 3. UV-Spektrum der Spaltbase II (in Äthanol)

Das UV-Spektrum der Spaltbase II (Abbild. 3) in Äthanol zeigt zwei Maxima bei 225  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.60$ ) und 267.5  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.18$ ) sowie eine kleine Schulter bei 290  $\text{m}\mu$ . Ein Minimum liegt bei 245  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.97$ ). Es liegt ein typisches Indol-spektrum vor. Ein Vergleich mit UV-Spektren von einfachen Indolen und Indolalkaloiden ergibt völlige Übereinstimmung hinsichtlich des ersten Maximums bei 225  $\text{m}\mu$ . Das sonst im Bereich um 280  $\text{m}\mu$  liegende zweite Maximum ist etwas nach kürzeren Wellen verschoben. Die Ursache hierfür ist nicht bekannt. Als sicher darf

<sup>12)</sup> M. S. C. FLETT, J. chem. Soc. [London] 1951, 962.

angenommen werden, daß die im Molekül vorhandene Methoxygruppe nicht den Benzolkern substituiert, weil sonst der umgekehrte Effekt, eine Rotverschiebung aufzutreten müßte.

Sollte die Verknüpfung der beiden Spaltbasen zu Geissospermin tatsächlich in Form einer Esterbindung erfolgen, fände auch die dritte Sauerstofffunktion im Geissospermin ihre Deutung. Schwer verständlich bleibt dabei, daß Geissospermin überraschend widerstandsfähig gegenüber Alkalien ist, was eher für eine Carbonamidbindung spricht.

Bei der Hydrolyse des Geissospermins mit konz. Salzsäure in der Kälte war bisher nur eine Verbindung gefaßt worden<sup>1, 10</sup>. Durch Verbesserung der Versuchsbedingungen ließen sich nunmehr Ergebnisse erzielen, die völlig mit jenen bei der Hydrolyse des Geissospermins mit verd. Salzsäure übereinstimmen. Außer Spaltbase I (Pereirin) ließ sich auch hier Spaltbase II in reiner Form fassen. Deren Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren beeinträchtigt aber hier die Ausbeuten wesentlich. Die von RAPOPORT<sup>2</sup>) beschriebene Spaltung des Geissospermins mit konz. Salzsäure in der Kälte lieferte drei Spaltstücke, von denen die als Geissoschizolin und Geissoschizin bezeichneten im wesentlichen mit Pereirin (Spaltbase I) und Spaltbase II übereinstimmen.

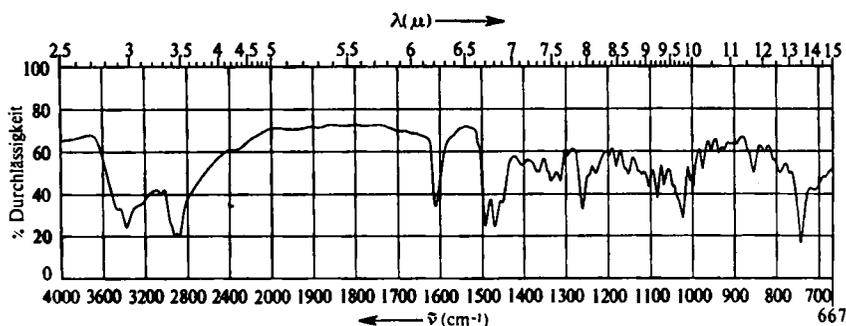
Beim Erhitzen der Spaltbase II mit 2*n* Salzsäure fiel eine amorphe Substanz aus, die nicht mehr die Eigenschaften des Ausgangsmaterials aufwies. Sie löste sich weder in Säuren noch in Alkali und verfärbte sich im Verlauf von 24 Stdn. von Weiß über Gelb und Braun nach Dunkelbraun. Bis 350° war sie nicht geschmolzen. Diese Substanz ist mit dem von BERTHO und MOOG<sup>7</sup>) bei der Spaltung des Geissospermins mit 2*n* Salzsäure in der Siedehitze erhaltenen „Phenolbetain“ identisch. Die Erscheinung erklärt sich daraus, daß bei der Behandlung des Geissospermins mit 2*n* Salzsäure in der Hitze zunächst die beiden Spaltbasen entstehen, von denen die säurebeständige Spaltbase I in Lösung bleibt, während die säureunbeständige Spaltbase II in eine Verbindung von Betaincharakter übergeht und amorph ausfällt.

#### PEREIRIN (SPALTBASE I) UND DERIVATE

Pereirin läßt sich leicht aus dem Dihydrochlorid oder durch Verseifung seiner Diacetylverbindung mit verd. Säuren gewinnen. Die aus dem Dihydrochlorid abgeschiedene Base (Schmp. 78–80°) ist amorph, von bitterem Geschmack und im Hochvakuum destillierbar. Ähnlich dem Brucin gibt sie mit konz. Salpetersäure eine orange Farbreaktion. Die aus dem Dihydrochlorid oder aus der Diacetylverbindung nach anschließender Hochvakuumdestillation gewonnene Base entsprach sehr gut der Zusammensetzung  $C_{19}H_{26}N_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Derartige wiederholt destillierte Produkte konnten aus einem Gemisch Petroläther/Aceton/Wasser zur Kristallisation gebracht werden. Anwesenheit von Wasser ist hier notwendig. Man erhielt Platten vom Schmp. 98–100° der Zusammensetzung  $C_{19}H_{26}N_2O \cdot H_2O$ . Auch die kristallisierte Base zeigt die erwähnte Färbung mit konz. Salpetersäure und eine schwach blaue Färbung mit Eisen(III)-chlorid in methanol. Lösung.

Im *IR-Spektrum* des kristallisierten *Pereirins* (Abbild. 4) findet man eine breitbandige Absorption bei 3460  $cm^{-1}$  und 3380  $cm^{-1}$ , die der OH- bzw. NH-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Für die Verschiebung und die breitbandige Absorption werden nach Angaben der Literatur Assoziationseffekte verantwortlich gemacht. Die Anwesenheit

je einer OH- und einer NH-Gruppe im Pereirin geht außerdem aus der Existenz des *O,N*-Diacetyl-pereirins (s. unten) hervor. Während die Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  die An-



Abbild. 4. IR-Spektrum des Pereirins (Spaltbase I) (fest, in KBr)

wesenheit eines Phenylkerns im Molekül belegt, könnten die Gruppen von  $1500$  bis  $1450\text{ cm}^{-1}$  und die Bande bei  $745\text{ cm}^{-1}$  einem orthodisubstituierten Benzolkern zugeordnet werden.

Die *UV-Spektren des Pereirins* und seines Dihydrochlorids (Abbild. 5) stimmen erwartungsgemäß weitgehend überein. Man beobachtet bei beiden zwei Maxima bei  $245$  und  $300\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.93$  bzw.  $3.47$ ; für freie Base) und zwei Minima bei  $222.5$  und  $270\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.47$  bzw.  $2.81$ ; für freie Base). Es liegt ein ausgesprochenes Indolinspektrum vor. Beim Vergleich mit den UV-Spektren solcher Verbindungen, die den Indolinring enthalten, findet man gute Übereinstimmung. Die Calebassenalkaloide Calebassinchlorid<sup>13)</sup> und C-Alkaloid X<sup>14)</sup> zeigen im Wellenlängenbereich von  $210$ – $325\text{ m}\mu$  je zwei Maxima bei  $252$  und  $300\text{ m}\mu$  bzw.  $248$  und  $302.5\text{ m}\mu$  und je zwei Minima bei  $226$  und  $272.5\text{ m}\mu$  bzw.  $222$  und  $272\text{ m}\mu$ . Demnach ist am Aufbau des Pereirins ein Indolinsystem beteiligt.

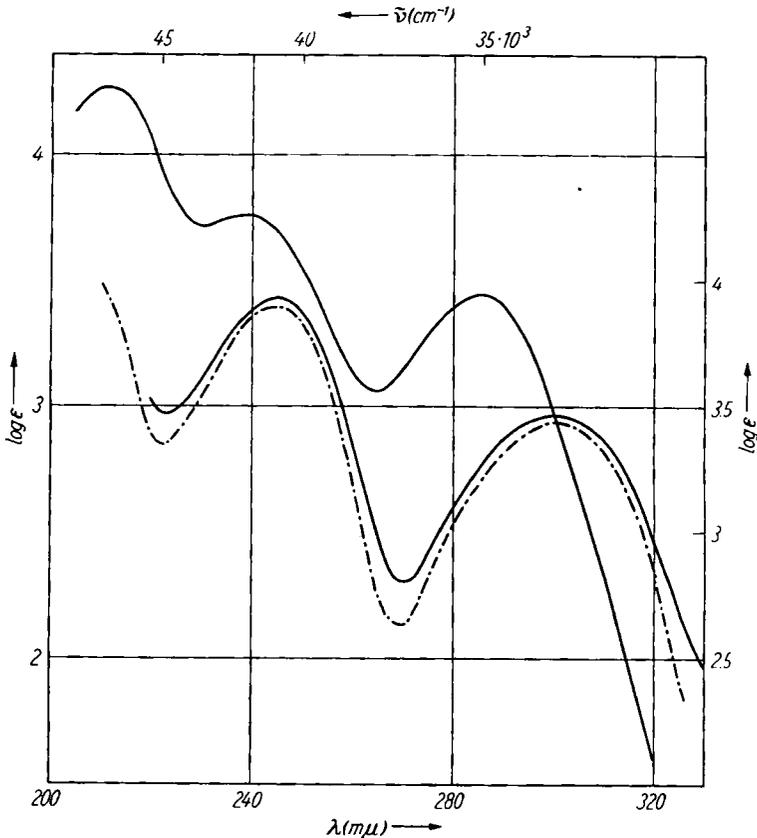
Zur Charakterisierung des Pereirins sehr geeignet ist dessen *Monojodmethylat*  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{J}$ , das die Farbreaktionen der freien Base zeigt. Das IR-Spektrum des quartären Salzes weist die wesentlichen Züge des Spektrums der freien Base auf, u. a. entsprechen zwei Banden bei  $3350\text{ cm}^{-1}$  und  $3280\text{ cm}^{-1}$  einer OH- und einer NH-Valenzschwingung.

Pereirin läßt sich acylieren, wobei Mono- oder Diacylverbindungen entstehen können. Das *Diacetylderivat* der Base,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}(\text{COCH}_3)_2$ , das zu ihrer Entdeckung führte, entsteht in guter Ausbeute bei der Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin. Es zeigt die beiden charakteristischen Farbreaktionen der Base nicht mehr. Über die Bindungsarten der Acetylgruppen gibt das *IR-Spektrum* Aufschluß. Sehr auffallend sind die beiden Carbonyl-Valenzschwingungsbanden im Bereich von  $1630$  bis  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Die bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande entspricht ihrer Lage nach einer Ester-carbonylbande (*O*-Acetyl). Bei der zweiten bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  liegenden Bande handelt

<sup>13)</sup> P. KARRER und H. SCHMID, *Helv. chim. Acta* **29**, 2857 [1946].

<sup>14)</sup> P. KARRER und H. SCHMID, *Helv. chim. Acta* **30**, 2084 [1947].

es sich sicher um die Carbonylbande einer Amidgruppe, die sog. Carbonamid-I-Bande (*N*-Acetyl). Die für Ester charakteristische C—O-Valenzschwingung, die im Bereich von  $1230-1250\text{ cm}^{-1}$  auftritt und den gesättigten Estern zukommt, ist hier

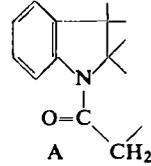
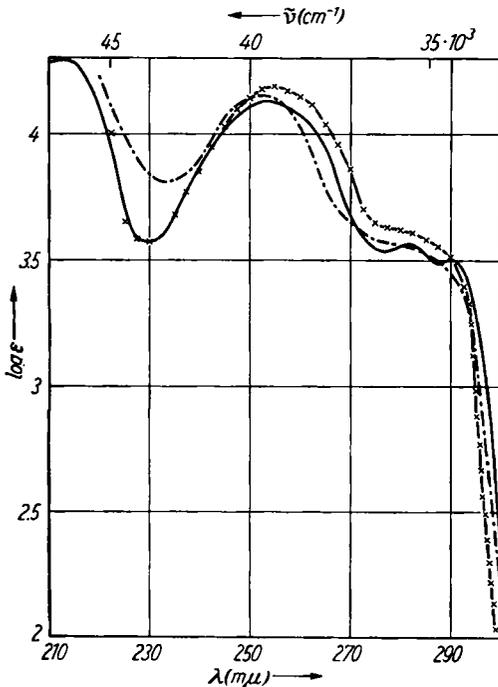


Abbild. 5. UV-Spektren des Pereirins (Spaltbase I) (untere ausgezogene Kurve), des Pereirindihydrochlorids (---) (rechter Ordinatenmaßstab) und der Base  $C_{19}H_{24}N_2$  aus der Zinkstaubdestillation des Diacetylpereirins (obere ausgezogene Kurve, linker Ordinatenmaßstab) in Äthanol

bei  $1245\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen (*O*-Acetyl). Zum Vergleich sei angeführt, daß die Carbonylbande des Strychnins bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  liegt. Die Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ , die auf die Anwesenheit eines Phenylkerns hinweist, sowie jene für den orthosubstituierten Benzolkern typischen Banden im Bereich von  $800-740\text{ cm}^{-1}$  finden sich in ähnlicher Weise beim unsubstituierten Pereirin.

Im UV-Spektrum (Abbild. 6) zeigt das Diacetylderivat des Pereirins im Bereich von  $220$  bis  $300\text{ m}\mu$  nur ein Maximum bei  $252,5\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4,13$ ) und ein Minimum bei  $230\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,58$ ). Die Absorptionskurve entspricht weitgehend jener von Strychnin und *N*-Acetyl-carbazolin, die maximal bei  $252,5$  bzw.  $254\text{ m}\mu$  absorbieren. Deren Chromophor A dürfte daher auch im Diacetylpereirin als Strukturelement

vorhanden sein, so daß demnach der Indolinstickstoff des Pereirins acetyliert ist. Der zweite Stickstoff ist tertiärer Natur, wie aus der Existenz des Pereirin-monodmethylates hervorgeht. Er trägt die *N*-Methylgruppe<sup>3)</sup> und läßt sich auch in der



Abbild. 6. UV-Spektrum  
des *O,N*-Diacetyl-pereirins (—),  
des Strychnins (---) und  
des *N*-Acetyl-carbazolins (-x-x)  
(in Äthanol)

Diacetylverbindung nachweisen, die in ein quartäres *Methylperchlorat* übergeführt werden kann. Ein Monoacetat des Pereirins wurde bei Acetylierungsversuchen mit dem Rohextrakt aus der Aluminiumoxydsäule isoliert. Nach seinem IR-Spektrum, das die Carbonamid-I-Bande aufweist ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ), liegt das *N*-Monoacetylderivat vor. Die Verbindung gibt keine Farbreaktion mit konz. Salpetersäure. Ebenfalls am Indolinstickstoff substituiert ist das *Mono-p*-nitrobenzoat, das beim Erhitzen der Base mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Benzol entsteht. Seine Carbonamid-I-Bande liegt ebenfalls bei  $1654\text{ cm}^{-1}$ .

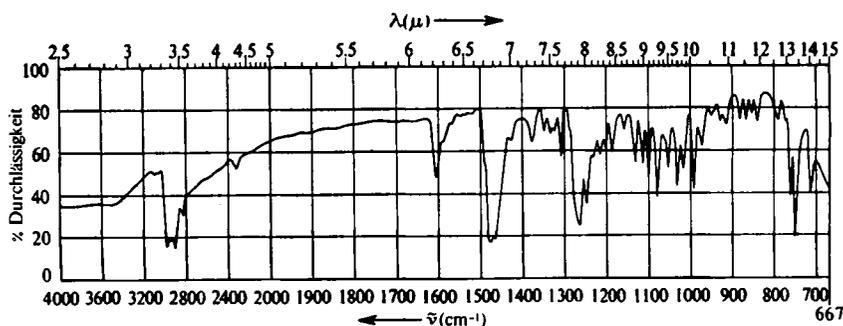
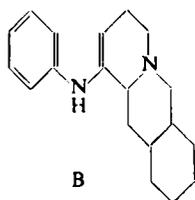
#### ZINKSTAUBDESTILLATION DES GEISSOSPERMINS

A. BERTHO<sup>1)</sup> hatte bei der *reduktiven Spaltung des Geissospermis mit Zinkstaub* ein Gemisch von Indol- und Pyridinbasen aufgefunden. Schmelzpunkt und Analysen eines damals erhaltenen Basenpikrates ließen es als sicher erscheinen, daß es sich um *3-Äthyl-pyridin-pikrat* handeln müsse. Ein direkter Vergleich mit synthetischem Produkt war s. Z. nicht möglich, weil uns eine Synthese des 3-Äthyl-pyridins nicht bekannt war. Bei der Wiederholung der Zinkstaubdestillation des Geissospermis mit verbesserter Methodik wurde nunmehr das gleiche Pikrat mit wenig höherem Schmelzpunkt gefaßt. Es erwies sich als identisch mit dem Pikrat aus synthetischem

3-Äthyl-pyridin<sup>15)</sup> (Schmp. 128–130°). Ein zweites, ebenfalls schon früher in sehr geringer Menge aufgefundenes Pikrat (Schmp. 256–257° bzw. 261–261.5°) konnte neuerdings abgeschieden werden, reichte aber zur Identifizierung nicht aus. Das gleiche gilt auch für weitere Anteile der Pyridinfraktion. Aus dem Indolbasenteil wurde eine Indolbase herausfraktioniert, die in ihrer Zusammensetzung lediglich einem Äthylindol entsprach. Die Kenntnis von der glatten Spaltung des Geissospermsins gab damals Veranlassung, die Versuche nicht weiter zu verfolgen.

#### ZINKSTAUBDESTILLATION DER SPALTBASEN

Die Zinkstaubdestillation der beiden Spaltbasen versprach übersichtlichere Ergebnisse als jene des Geissospermsins. Aus dem basischen Anteil der *Zinkstaubdestillation des Diacetylpereirins* wurde als erstes Produkt *3-Äthyl-pyridin* isoliert und als Pikrat identifiziert. Das Pikrat einer Base, das in sehr geringer Menge anfiel, konnte noch nicht zugeordnet werden. Als drittes Spaltstück wurde in größerer Menge eine *sauerstofffreie Base*  $C_{19}H_{24}N_2$  (Schmp. 114–114.5°; Dipikrat Schmp. 234–235°) von ähnlichem Kristallhabitus wie das Diacetat (rechteckige Platten) erhalten. Gegenüber Pereirin enthält sie ein Mol. Wasser weniger und stellt demnach ein Dehydratisierungsprodukt des Alkaloids dar. Die *N*-Methylgruppe der Diacetylverbindung bzw. des Pereirins ist in der  $C_{19}H_{24}N_2$ -Base noch vorhanden<sup>3)</sup>. Die Base kann daher in ihrer Struktur nicht mit dem Fünfringsystem (B) der Yohimbane übereinstimmen, deren Summenformel sie besitzt.



Abbild. 7. IR-Spektrum<sup>1</sup> der Base  $C_{19}H_{24}N_2$  aus der Zinkstaubdestillation des Diacetylpereirins (fest, in KBr)

Im *IR-Spektrum* der Base (Abbild. 7) tritt keine Absorption in der NH-Region auf. Mit Sicherheit weist die Absorptionsbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf den aromatischen

<sup>15)</sup> 3-Äthyl-pyridin wurde aus Nicotinsäure unter Verwendung folgender Literaturangaben dargestellt: H. O. BURRUS und G. POWELL, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1469 [1945]; H. G. KOLLOF und J. H. HUNTER, ebenda 63, 490 [1941]; T. I. FAND und C. F. LUTOMSKI ebenda 71, 2931 [1949].

Charakter der Verbindung hin. Die Absorption bei 750 bzw. 715  $\text{cm}^{-1}$  entspricht einem orthodisubstituierten Benzolkern<sup>16)</sup>.

Das *UV-Spektrum* der Base (Abbild. 5) in Äthanol zeigt drei Maxima bei 210  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 4.26$ ), 240  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.75$ ), 285  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.44$ ) und Minima bei 230  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.71$ ) und 2.65  $\text{m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3.06$ ). Es hat nur Ähnlichkeit mit den UV-Spektren von Alkaloiden des Indolintypus. Für die Caracurine<sup>17)</sup> wird eine Absorption in diesen Bereichen beschrieben, ebenso für Desacetylaspidospermin und die C-Alkaloid-B-, -C- und -D-chloride<sup>18)</sup>.

Die Base gibt im Gegensatz zu Pereirin ein Bisjodmethylat, ist demnach also ditertiär.

Der Indolanteil aus der Zinkstaubdestillation des Pereirindiacetats wurde sorgfältig fraktioniert. Eine der erhaltenen Fraktionen entsprach nach der Analyse leidlich einem Äthylindol. Ein daraus erhaltenes Pikrat (Schmp. 119–120°) zeigte im Gemisch mit authent. 3-Äthyl-indol-pikrat (Schmp. 121°) eine Depression von 10°. Seinem Verhalten nach ist dieser Indolanteil mit dem Indolanteil, der bei der Zinkstaubdestillation des Geissospermins anfiel, weitgehend identisch.

Bei der *reduktiven Spaltung der Spaltbase II* mit Zinkstaub ließ sich aus dem basischen Anteil von intensiv pyridinartigem Geruch ein krist. Pikrat (Schmp. 222 bis 223°) isolieren. Die Analysen dieses Salzes aus zwei Versuchen zeigen beste Übereinstimmung. Das Pikrat aus authent. 3,5-Dimethyl-pyridin<sup>19)</sup> (Schmp. 228–230°) zeigte im Gemisch mit jenem Salz keine Depression.

Aus den schwach basischen und neutralen, stark nach Indol riechenden Anteilen der Zinkstaubdestillation ließ sich *Carbazol* und eine Indolfraktion erhalten.

Der Indolanteil lieferte bei der Fraktionierung i. Hochvak. eine Indolbase der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ , deren sorgfältig gereinigtes rotes Pikrat bei 119–121° schmolz und sich auch im Misch-Schmelzpunkt mit 3-Äthyl-indol-pikrat (Schmp. 121°) identisch erwies.

Auf die Konstitutionsfrage des Pereirins (Spaltbase I) und der Spaltbase II wird in einer folgenden Arbeit eingegangen werden.

Für die Belieferung mit Pereiro-Rinde bzw. die Fertigung der Extrakte sind wir Herrn Prof. Dr. RICHARD WAZICKY in São Paulo (Brasilien), Herrn Prof. Dr. KURT KRAFT in Heidelberg und der Fa. KNOLL AG. in Ludwigshafen/Rh. zu größtem Dank verpflichtet. Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Bereitstellung von Geldmitteln.

16) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of complex Molecules*, Verlag Methuen, London 1954.

17) H. ASMIS, H. SCHMID und P. KARRER, *Helv. chim. Acta* **37**, 1983 [1954].

18) P. KARRER und H. SCHMID, *Angew. Chem.* **67**, 361 [1955].

19) Der GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG MBH., Duisburg-Meiderich, danken wir für die Überlassung der Probe bestens.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Gewinnung von Geissospermin*<sup>4)</sup>: 410 g äthanol. Rindenextrakt (entspr. 3.09 kg Rinde) wurden i. Vak. vom Äthanol befreit. Der staubtrockene, fein pulverisierte Rückstand wurde in 1 / 2 n NaOH aufgeschlämmt. Nach 2 Tagen rührte man noch 10 Stdn. bei 50° auf dem Wasserbad. Die dunkelbraune alkalische Lösung wurde abgesaugt, der Niederschlag auf der Nutsche mit Wasser gut nachgewaschen, in 1 / 2 n Essigsäure aufgenommen und 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Durch Abfiltrieren befreite man die essigsäure Lösung von schwarzbraunen Schmierern, die mit konz. Salpetersäure keine Färbung mehr zeigten und daher verworfen wurden. Der essigsäuren Lösung setzte man langsam und unter fortwährendem Rühren bis zu  $p_H$  6.5 2 n NaOH zu. Nach weiterem 1/2stdg. Rühren wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt.

Aus dem klaren gelben Filtrat fällte man mit 2 n NaOH unter dauerndem Rühren in 3 verschiedenen  $p_H$ -Bereichen (6.5–7.5; 7.5–8.5; 8.5 bis stark alkal. Reaktion) das Basengemisch fraktioniert aus. Jede Fällung wurde bei dem eingestellten  $p_H$ -Wert noch 1/2 Stde. gerührt und erst dann abgesaugt.

a) Der braungelbe Niederschlag, der im  $p_H$ -Bereich von 6.5–7.5 ausfiel, wurde in 2 n Essigsäure gelöst und diese Lösung mit 2 n NaOH bis eben  $p_H$  7 vorgefällt. Hierbei ist peinlich darauf zu achten, daß in der gerührten Fällungsflüssigkeit nur ein brauner Niederschlag, jedoch keine hellgelben Anteile ausgefällt werden. Die braunen Anteile wurden abgesaugt und, sofern sie mit konz. Salpetersäure keine rote Färbung mehr gaben, verworfen. Nachdem die beschriebene Prozedur noch 2mal wiederholt worden war, wurden aus der nunmehr hellgelben Lösung die Basen mit 2 n NaOH ausgefällt. Die abgesaugte hellgelbe Fällung wurde auf Ton gestrichen und anschließend im Exsikkator über NaOH und  $P_2O_5$  getrocknet: 16 g. Nach dem Lösen in möglichst wenig sied. Methanol gab man aus einer Pipette so lange dest. Wasser hinzu, bis *Geissospermin* auszukristallisieren begann. Dieses wurde noch 2mal umkristallisiert. 5.01 g.

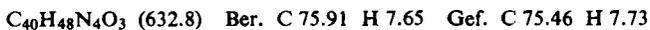
b) Der schwach gelbe Niederschlag aus dem  $p_H$ -Bereich 7.5–8.5 betrug 29.42 g. Das daraus wie oben erhaltene und 2mal umkristallisierte *Geissospermin* fiel in einer Menge von 8.25 g an.

c) In der dritten gelben, dritten Fällung (14 g) von  $p_H$  8.5 bis zur stark alkalischen Reaktion war kein *Geissospermin* mehr vorhanden.

Das 3mal aus wäßr. Methanol umkristallisierte *Geissospermin* schmolz nach langem Sintern ab etwa 145° bei 207° und erwies sich als *Dihydrat*<sup>20)</sup>.

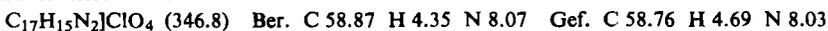


Als dieses Präparat 5mal aus trockenem Aceton umkristallisiert worden war, erhielt man das wasserfreie Alkaloid vom Schmp. 211°.



Gesamtausb. 13.26 g *Geissospermin-dihydrat*, entspr. 0.430 % der Rinde.

Durch Säulenchromatographie ( $Al_2O_3$ , MERCK) konnte aus dem Anteil c) das von anderer Seite bereits beschriebene *Flavopereirin*<sup>2,8)</sup> abgetrennt und durch sein krist. Perchlorat charakterisiert werden.



Die Rückstände, die aus den *Geissospermin*mutterlaugen der Anteile a) und b) nach dem Entfernen von Methanol und Wasser gewonnen wurden, wurden in 2 n Essigsäure gelöst

<sup>20)</sup> Alle Schmp.-Bestimmungen wurden im Monoscop IV der Fa. H. Bock, Frankfurt a. M., ausgeführt.

und mit 2*n* Natronlauge gefällt: 32 g. Nach der Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin in der unten beschriebenen Weise (s. folgenden Abschnitt) wurde das Umsetzungsprodukt über Aluminiumoxyd (MERCK) chromatographisch gereinigt, wobei 3.52 g *Diacetylpereirin* vom Schmp. 194° erhalten wurden. Der Rückstand aus c) wurde nicht in gleicher Weise verarbeitet, so daß die Erfassung des Pereirins nicht vollständig ist.

*Gewinnung von Geissospermin und Pereirindiacetat durch Säulenchromatographie:* 50 g äthanol. Extrakt (entspr. 377 g Rinde) wurden i. Vak. restlos von Äthanol befreit. Den Rückstand schüttelte man mit 175 ccm Benzol und 175 ccm 2*n* Natronlauge 1½ Stdn. auf der Schüttelmaschine. Der wäBr. Anteil samt halbfesten Anteilen wurde unter Zugabe von 75 ccm Benzol und 75 ccm 2*n* Natronlauge erneut 1 Stde. so behandelt. Schließlich wurden jene beiden Anteile nochmals 3 Stdn. mit 175 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzolauszüge wurden nach intensivem Trocknen über Ätznatron auf eine Aluminiumoxydsäule (250 g) gegeben, wobei zuerst mit 250 ccm Benzol, sodann mit 400 ccm Benzol, die 1 % absol. Methanol enthielten, nachgewaschen wurde. Die vereinigten 3 Filtrate hinterließen nur einen unwesentlichen Rückstand ohne Brucinolreaktion. Weitere 200 ccm Benzol mit 3 % absol. Methanol und anschließend 80 ccm Benzol mit 6 % absol. Methanol eluierten praktisch das gesamte *Geissospermin* aus der Säule, was durch die Salpetersäurereaktion kontrolliert werden konnte.

Der durch Abziehen des Lösungsmittels aus diesem Eluat gewonnene, schlecht kristallisierbare Rückstand, wurde erneut über 50 g Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei zuerst mit 85 ccm Benzol, dann mit 150 ccm Benzol, die 10 % absol. Methanol enthielten, eluiert wurde. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstände wurden aus Methanol/Wasser einmal umkristallisiert und ergaben insgesamt 1.50 g *Geissospermin* vom Schmp. 207–208° nach Sintern, entspr. 0.398 % der Rinde.

320 ccm Benzol mit 6 % absol. Methanol lieferten aus der Hauptsäule ein weiteres Eluat mit nurmehr mäßig starker Salpetersäurereaktion. Der daraus erhaltene Rückstand wurde im Verlauf von 2 Stdn. mit 60 ccm Acetanhydrid und 12 ccm Pyridin auf dem Wasserbad acetyliert. Nach dem Abdestillieren von Acetanhydrid und Pyridin aus dem Reaktionsgemisch wurde der Rückstand mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Chloroform behandelt. Die über Kaliumcarbonat getrocknete Chloroformlösung ergab einen pulverisierbaren Rückstand, der in 30 ccm Benzol gelöst und auf eine Säule von 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegeben wurde. Mit 180 ccm Benzol wurde bereits der weitaus größte Teil des *Diacetylpereirins* aus der Säule gewaschen. Nach Wegnahme des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Aceton unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert: 0.85 bis 0.9 g. Schmp. 194–195° (weiteres s. S. 2596).

Aus der Umkristallisationsmutterlauge erschienen in kugeligen Kristallen etwa 0.1–0.2 g einer Verbindung, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton bei 282° schmolz. Sie zeigte starke blaustichig-rote Brucinolreaktion. Es lag die *Monoacetylverbindung* einer Base C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O vor. Zur Analyse wurde die pulverisierte Substanz 6 Stdn. bei 110°/12 Torr getrocknet.

C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (616.8) Ber. C 77.88 H 7.84 N 9.08 1 COCH<sub>3</sub> 6.98

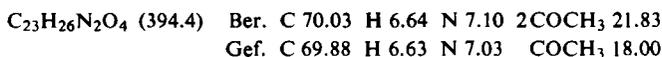
Gef. C 78.02 H 7.65 N 8.85 COCH<sub>3</sub> 6.82

Letzte Anteile des *Diacetylpereirins* erschienen erst beim Auswaschen mit methanolhaltigem Benzol (6-proz.).

Falls bei der Aufarbeitung des Rohextraktes an Stelle von 2*n* Essigsäure 2*n* Salzsäure verwendet wurde, ließen sich in den sonst *Geissospermin* liefernden Eluaten nur Spuren dieses Alkaloids nachweisen, während die Ausbeute an *Diacetylpereirin* wesentlich erhöht war. Sie betrug in einem solchen Fall aus 50 g äthanol. Rohextrakt 1.78 g. Überschlags-

weise ergibt sich daraus, daß in 50 g Rohextrakt etwa 1.3 g Pereirin als solches vorhanden sind, wobei berücksichtigt ist, daß die Acetylierung nur zu maximal 70% verläuft (s. S. 2596). Dies entspricht einem Pereiringehalt der Rinde von etwa 0.34%. Aus derartigen Versuchen wurde auch das unten beschriebene *Monoacetylpereirin* vom Schmp. 220° isoliert.

Bei einer Acetylierung von 15.15 g amorphem Basengemisch (Petrolätherextrakt aus alter Aufarbeitung) konnte ein einziges Mal durch Säulenchromatographie in den Endfraktionen (Eluierungsmittel Benzol mit 0.5% absol. Äthanol) neben dem in den Anfangsfraktionen anfallenden Diacetat des Pereirins (6.08 g) ein weiteres *Diacetat* gewonnen werden, das ebenfalls keine Brucinolreaktion zeigte. Nochmalige Reinigung an der Aluminiumoxydsäule und mehrmalige Umkristallisation aus Aceton ergaben 390 mg des reinen Produktes vom Schmp. 277°. Zur Analyse wurde die Substanz 5 Stdn. bei 110° in der Pistole getrocknet.



*Spaltung des Geissospermins mit 2n Salzsäure in der Kälte*<sup>3)</sup>: 500 mg reines Geissospermin wurden in einer Schüttelbirne in 20 ccm 2n HCl in Lösung gebracht. Im Verlauf von 15 Min. schied sich ein an der Luft sehr zerfließliches Hydrochlorid aus, das durch Zugabe von 25 ccm Wasser unter Schütteln wieder in Lösung gebracht wurde. Nach 1½ Stdn. alkalisierte man die Lösung unter Rühren mit 2n Natronlauge und extrahierte 3 mal mit Äther. Die äther. Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine blasige Masse, die gewichtsmäßig 45% des eingesetzten Alkaloids betrug. Diese *Spaltbase I* ist identisch mit *Pereirin*, wie u. a. aus ihrer Überführbarkeit in Diacetylpereirin hervorgeht. Zu diesem Zweck wurden 200 mg des Produktes in 8 ccm Acetanhydrid und 2.4 g wasserfreiem Pyridin 1 Stde. auf dem sied. Wasserbad acetyliert und in der schon oben beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Da im Ätherauszug des alkalisierten Ansatzes nur 45% des eingesetzten Materials vorhanden waren, war damit zu rechnen, daß das zweite Spaltstück des Geissospermins noch in der alkalischen Lösung verblieben war. Durch langsamen Zusatz von 2n HCl bis zum Neutralpunkt trat eine erneute Fällung in Form einer farblosen Substanz auf, die bei zu viel Säurezugabe sofort wieder in Lösung ging. Bei  $p_{\text{H}} 7$  schüttelte man 3 mal mit Äther aus, trocknete den Ätherauszug mit Kaliumcarbonat und destillierte anschließend das Lösungsmittel ab. Der verbleibende gelbliche Rückstand konnte aus Aceton umkristallisiert werden. Die in 35-proz. Ausb. erhaltene, farblose krist. *Spaltbase II* vom Schmp. 197° (Zers.) zeigt mit konz. Salpetersäure keine Rotfärbung. Sie gibt in methanol. Lösung auf Zusatz von wenig Eisen(III)-chlorid eine schwache orange Färbung, die sehr bald verschwindet. Zur Analyse wurde die Substanz pulverisiert und 5 Stdn. bei 110°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.



*Spaltbase II* ist amphoter: sie löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Selbst in Lösungsmitteln verändert sie sich langsam. Aus einer frisch bereiteten ätherischen Lösung konnte die Base nach 36 Stdn. nur zu etwa 70% zurückerhalten werden. Auch die Unbeständigkeit der Base gegenüber starken Säuren ist sehr auffallend (s. S. 2586).

*Spaltung des Geissospermins mit äthanol. Salzsäure in der Hitze*<sup>4)</sup>: In die siedende Lösung von 3 g Geissospermin in 70 ccm absol. Äthanol wurde 4 Stdn. ein kräftiger trockener Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Die hellgelbe Lösung färbte sich nach 5–10 Min. grün, nach etwa 45 Min. trat jedoch wieder die hellgelbe Farbe auf. Das Äthanol wurde i. Vak. bei etwa 60° Badtemp. entfernt und der verbleibende Rückstand 24 Stdn. im Exsikkator über NaCH getrocknet und von restlichem Chlorwasserstoff befreit. Das so erhaltene Hydro-

chlorid (3.53 g) wurde fein pulverisiert und 4 mal mit je 30 ccm sied. Chloroform behandelt, wobei sich etwa 39 % in Chloroform auflösten. Während aus diesem chloroformlöslichen Anteil eine einheitliche krist. Verbindung nicht zu erhalten war, konnte aus dem in Chloroform unlöslichen Rückstand das *Dihydrochlorid der Spaltbase I* (Pereirin-dihydrochlorid) in krist. Form abgeschieden werden. Als der erwähnte Rückstand in 40 ccm sied. Chloroform durch vorsichtige Zugabe von absol. Äthanol mittels einer Tropfpipette eben klar gelöst wurde, schied sich über Nacht im Eisschrank das Salz in feinen weißen Nadeln ab. 1.0 g (entspr. 33.3 % des eingesetzten Geissospermins). Aus der Mutterlauge konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden.

*Spaltung des Geissospermins mit konz. Salzsäure in der Kälte:* 1 g Geissospermin wurde in einer Reibschale mit eben so viel konz. Salzsäure behandelt, daß eine klare Lösung entstand. Nach Zusatz von weiteren 5 ccm konz. Salzsäure ließ man 30 Min. stehen. Nun wurde unter Eiskühlung bis zur stark alkalischen Reaktion 2 n NaOH zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wurde 3 mal mit Äther extrahiert.

Nach Abdampfen des Äthers aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ätherlösung wurde die unreine Base (600 mg) aus einem Mikrokugelrohr bei 180–210°/0.05 Torr destilliert. Ausb. 410 mg.

Die Base gab mit konz. Salpetersäure eine intensiv orange, mit Eisen(III)-chlorid in Methanol eine blaugrüne Färbung. Sie ist identisch mit *Spaltbase I* (Pereirin), wie sich aus ihrer Überführbarkeit in deren typische Salze und Derivate ergab.

Für die Analyse wurde die erhaltene feste Masse noch 3 mal i. Hochvak. destilliert, wobei jeweils der Vorlauf abgetrennt und die Destillate bei 195–200°/0.05 Torr aufgefangen wurden. Das Destillat erstarrte zu einer schwach gelben Masse vom Schmp. 75–80°. Die amorphe Base enthielt  $\frac{1}{2}$  Mol. sehr fest gebundenes Wasser. Dies gilt auch für Präparate, die aus dem reinen Dihydrochlorid nach intensiver Trocknung gewonnen wurden.

$C_{19}H_{26}N_2O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  (307.4) Ber. C 74.23 H 8.85 N 9.11 Gef. C 74.23 H 8.88 N 8.90  
Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 298.9, 302.0

Bei der Neutralisation der ausgeätherten stark alkalischen Lösung mit 2 n Salzsäure ( $p_H$  7) fiel ein farbloser Niederschlag aus, der 4 mal mit Äther extrahiert wurde. Nach dem Entfernen des Äthers aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung i. Vak. kristallisierte der Rückstand aus Aceton in farblosen Kristallen, die sich als *Spaltbase II* erwiesen. Schmp. 197°.

#### *Pereirin (Spaltbase I) und Derivate*

*Kristallisiertes Pereirin:* 500 mg reines *Diacetylpereirin* wurden in 50 ccm 2 n  $H_2SO_4$  gelöst und 7 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Alkalisieren der schwefelsauren Lösung mit 2 n NaOH schüttelte man die ausgefallene Base mit Äther aus. Die äther. Lösung wurde über Kaliumcarbonat gut getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand in der schon beschriebenen Weise i. Hochvak. destilliert, wobei die Destillate bei 195–200°/0.05 Torr gesammelt wurden. Sie wurden in Aceton gelöst und 5 ccm Petroläther (Sdp. 40–80°) hinzugegeben. Nach dem Einengen der Lösung bis zur beginnenden Trübung wurde auf Raumtemp. abgekühlt, filtriert und dem farblosen klaren Filtrat ein Tropfen Wasser zugesetzt. Nach 2- bis 3tägigem Aufbewahren im Eisschrank schieden sich am Wassertropfen Kristalle des *Pereirins* in Form von Platten ab. Bei einem weiteren Versuch kristallisierte die aus der Hochvak.-Destillation gewonnene Base nach Animpfen aus Aceton/Wasser.

Nach 2maligem Umkristallisieren aus Petroläther/Aceton wurde die fein krist. Base im Exsikkator über NaOH und  $P_2O_5$  48 Stdn. getrocknet und analysiert. Schmp. 98–100°.

$C_{19}H_{26}N_2O \cdot H_2O$  (316.4) Ber. C 72.11 H 8.92 N 8.85 Gef. C 71.98 H 9.09 N 8.90

*Pereirin-dihydrochlorid*: Das bei der Spaltung mit Äthanol. Salzsäure in der Hitze erhaltene Salz wurde zur Analyse 3 mal aus Chloroform/absol. Äthanol und 5 mal aus absol. Äthanol umkristallisiert. Es war erst nach 20 stdg. Trocknen in der Pistole über  $P_2O_5$  vollkommen wasserfrei. Schmp. 156—158°.

$C_{19}H_{26}N_2O \cdot 2HCl$  (371.3) Ber. C 61.45 H 7.60 N 7.54 Gef. C 61.68 H 7.94 N 7.51

*Monojodmethylat des Pereirins*: 100 mg amorphe freie Base, die entweder durch Hochvak.-Destillation oder aus dem reinen Dihydrochlorid hergestellt worden war, wurden in 5 ccm Methanol mit 2 ccm Methyljodid 1 Stde. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein teilweise durchkristallisierter Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wurde: 120 mg (81.3% d. Th.). Zur Analyse wurde 3 mal, das erste Mal unter Zugabe von wenig Tierkohle, aus absol. Methanol umkristallisiert. Schneeweiße Stäbchen vom Schmp. 254°, die zur Analyse 5 Stdn. bei 110° getrocknet wurden.

$C_{20}H_{29}N_2O \cdot J$  (440.4) Ber. C 54.55 H 6.64 N 6.36 Gef. C 54.32 H 6.54 N 5.92, 6.40

Das Monojodmethylat gibt mit konz. Salpetersäure und Eisenchloridlösung noch die Färbungen der freien Base.

*O.N-Diacetyl-pereirin*: Dieses besonders typische Derivat des Pereirins läßt sich sowohl aus den Anteilen des in der Säule aufgeteilten Rohextraktes als auch aus Geissosperminmutterlaugen in der bereits beschriebenen Weise gewinnen. Aus reiner Base wurde es so bis zu maximal 70% d. Th. erhalten. Die Substanz kristallisiert aus Aceton in rechteckigen Platten vom Schmp. 196°. Die Diacetylverbindung zeigt keine der beiden Farbreaktionen.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 39.0° ( $c = 1$ , in Äthanol).

$C_{23}H_{30}N_2O_3$  (382.5) Ber. C 72.22 H 7.91 N 7.33 O 12.55 2  $COCH_3$  22.51 1  $NCH_3$  7.95  
 Gef. C 72.47 H 7.85 N 7.90 O 12.73  $COCH_3$  21.31  $NCH_3$  6.33  
 C 72.16 H 7.54 N 7.25  $COCH_3$  22.76  
 C 72.21 H 7.98 N 7.30  
 Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 360.8, 372.8

*Methylperchlorat des O.N-Diacetyl-pereirins*: 100 mg des *Diacetats* wurden in 10 ccm absol. Aceton mit 1 ccm *Methyljodid* auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach restlosem Entfernen des Lösungsmittels wurde der getrocknete Rückstand mit verd. Ammoniak und Äther behandelt und die ammoniakalische Lösung nochmals nachgeäthert. Sie hinterließ im Exsikkator eine amorphe Salzkruste, die in wenig verd. Essigsäure aufgenommen wurde. Fällung mit kalt gesätt. Natriumperchloratlösung lieferte eine zunächst sirupöse, alsbald durchkristallisierende Abscheidung, die 2 mal aus Methanol umkristallisiert wurde. Klare, zu Drusen vereinigte Spieße vom Schmp. 265° (Zers.).

$C_{24}H_{33}N_2O_3 \cdot ClO_4$  (497.0) Ber. C 58.00 H 6.69 N 5.64  
 Gef. C 57.88, 57.94 H 6.39, 7.08 N 5.75

*N-Acetyl-pereirin*: Aus Acetylierungsansätzen der Rohbasenanteile (s. S. 2594) ließ sich bei der chromatographischen Reinigung des *Diacetats* eine Monoacetylverbindung des Pereirins in kleiner Menge fassen, die späterhin auch anderweitig beobachtet wurde<sup>21)</sup> und sich als *N-Monoacetyl-pereirin* erwies. Sie zeigt keine Brucinolreaktion. Feine Kristalle vom Schmp. 220°. Infrarotbande bei  $1656\text{ cm}^{-1}$ .

$C_{21}H_{28}N_2O_2$  (340.4) Ber. C 74.08 H 8.29 N 8.23 1  $COCH_3$  12.64  
 Gef. C 74.03 H 8.19 N 8.25  $COCH_3$  12.18

*N-p-Nitrobenzoyl-pereirin*: Die durch 6stdg. Verseifung von 200 mg *Diacetyl-pereirin* mit 20 ccm 2 n  $H_2SO_4$  in der üblichen Weise erhaltene *Base* wurde in 10 ccm trockenem Benzol

21) Unveröffentlicht.

gelöst, mit einer warmen Auflösung von 200 mg *p*-Nitrobenzoylchlorid in 10 ccm Benzol versetzt und das Ganze 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die klare Benzollösung vom Bodensatz abgossen, der mit Chloroform und Natriumhydrogencarbonatlösung durchgearbeitet wurde. Die Chloroformlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton führte zu tiefgelben Kristallen vom Schmp. 221—221.5°.

$C_{26}H_{29}N_3O_4$  (447.5) Ber. C 69.78 H 6.53 N 9.39 Gef. C 69.63 H 6.75 N 8.78

Im IR-Spektrum der Verbindung erscheint eine starke Bande bei 1654  $cm^{-1}$ .

*Zinkstaubdestillation von Diacetylpererin*<sup>3)</sup>: Die Destillation wurde in einem schwer schmelzbaren Supremaxglasrohr von 12 mm lichter Weite ausgeführt, das an einem Ende in ein U-Rohr mündete. Kurz vor dem U-Rohransatz befand sich eine Verengung, die mit einem Asbestpfropfen abgeschlossen wurde. Man füllte das Rohr mit 10 g Zinkstaub (MERCK). Dann folgte eine Schicht von 25 g Zinkstaub, der vorher mit 1 g des reinen Diacetats verrieben worden war. Anschließend kam eine 7 g schwere Zinkstaubschicht und als Abschluß ein Asbestpfropfen. An der Seite des U-Rohransatzes war die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, wobei eine Waschflasche mit 2 n HCl dazwischen geschaltet war. Das andere Ende des Rohres war mit einer feinen Kapillare verschlossen. Als Heizquelle diente ein elektrischer Ofen. Zuerst erhitzte man die gesamte Zinkstaubschicht 1 Stde. i. Wasserstrahlvak. auf 350—370°. Es ging hierbei ein hellgelbes Öl über. Jetzt ließ man die Ofentemperatur kurze Zeit auf 450° ansteigen, wobei dunkelbraune ölige Anteile übergingen. Die Destillate sammelten sich in dem mit Trockeneis/Trichloräthylen gekühlten U-Rohr. Aus 5 derartigen Einzelversuchen wurden jeweils etwa 140 mg Destillat erhalten.

Die äther. Lösung der vereinigten Destillate (a) (200 ccm) wurde mit Eis gekühlt und 5 mal mit je 20 ccm eiskalter 1 n Salzsäure ausgeschüttelt. Dann wusch man die Ätherlösung mit 25 ccm Wasser und schüttelte die vereinigten wäbr. Phasen 2 mal mit Äther zurück.

Diese salzsaure Lösung (b) war dunkel gefärbt. Sie wurde unter Eiskühlung mit Kalilauge stark alkalisiert und mit Äther ausgezogen. Der Äther wurde über eine Fraktionierkolonne entfernt und der braune ölige Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das 100 ccm betragende Destillat wurde mit NaCl gesättigt und mit Äther erschöpfend extrahiert.

Diese farblose äther. Lösung (c<sub>1</sub>) wurde scharf mit Ätzkali getrocknet und so lange mit absol.-ätherischer Pikrinsäure versetzt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die gelbe Pikratfällung wurde aus Methanol umkristallisiert bis der Schmp. 128—129° erreicht war. Der Schmp. des Pikrats des synthetischen 3-Äthylpyridins<sup>15)</sup> liegt bei 128—130°. Der Misch-Schmp. beider Salze lag ebenfalls bei 128—130°. Zur Analyse wurde die fein pulverisierte Substanz 3 Stdn. bei 78°/12 Torr getrocknet.

$C_7H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$  (336.1) Ber. C 46.41 H 3.60 N 16.67 Gef. C 46.19 H 3.63 N 16.33

Eine Ätherlösung (c<sub>2</sub>) wurde dadurch erhalten, daß die Wasserdampfdestillation fortgesetzt wurde, wobei man 400 ccm Destillat gewann, das nach dem Alkalisieren mit Äther ausgezogen wurde. Aus dieser scharf getrockneten Ätherlösung fiel auf Zusatz von äther. Pikrinsäure eine kleine Menge eines gelben flockigen Pikrats aus, das nach 4maligem Umkristallisieren aus Aceton 10 mg eines orangefarbenen, in derben Nadelsternen anfallenden Kristallisats vom Zers.-P. 225—226° ergab. Zur Analyse wurde 5 Stdn. bei 110°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

$C_{11}H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$  (404.3) Ber. C 50.50 H 3.99 N 13.86 Gef. C 50.69 H 3.92 N 13.20

Ätherlösung (c<sub>3</sub>) ergab sich, als das zähe dunkle, nicht mit Wasser mischbare Öl im Wasserdampfdestillationskolben 3 mal ausgeäthert wurde. Von dem mit Kaliumcarbonat getrockne-

ten Ätherauszug wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus einem Kugelrohr bei 170° (Glycerinbad)/0.1–0.2 Torr destilliert. Das so erhaltene gelb-grünlich fluoreszierende Öl wurde mit Methylenchlorid neuerdings in ein Kugelrohr übergeführt und noch, mals sehr sorgfältig destilliert. Bei 170–175°/0.1–0.2 Torr ging ein hellgelbes Destillat über, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther zu einheitlichen rechteckigen farblosen Platten einer *Base vom Schmp. 114–114.5°* führte. Zur Analyse wurde die fein pulverisierte Substanz 6 Stdn. bei 78°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (280.4) Ber. C 81.38 H 8.63 N 9.99 1 NCH<sub>3</sub> 10.35  
 Gef. C 81.65, 81.27 H 8.39, 8.64 N 9.83, 9.78 NCH<sub>3</sub> 5.83  
 Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) 268.5, 270.9

Diese sauerstofffreie Base zeigt den gleichen Kristallhabitus wie die eingesetzte Diacetylverbindung und gibt ebenfalls keine Farbreaktion mit konz. Salpetersäure. Die Lösung einer kleinen Substanzprobe in Chloroform färbte sich auf Zusatz eines Tropfens Tetranitromethan tiefbraun.

Bei nochmaliger Zugabe von Alkali zum wäbr.-alkalischen Kolbenrückstand erschien eine Trübung, die in Äther aufgenommen wurde. Das aus dieser Ätherlösung in der üblichen Weise bereite Pikrat erwies sich als *Dipikrat* der C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>-Base vom Schmp. 234–235° (nach 2 maligem Umkristallisieren aus der Hülse mit Äthanol). Trocknung bei 110°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (626.6) Ber. C 50.41 H 4.09 N 15.17 Gef. C 50.62 H 4.31 N 15.01

Nachdem der *äther. Lösung* (a) die Basen entzogen waren, wurde die verbleibende Ätherlösung mit Natronlauge durchgeschüttelt, ohne daß wesentliche saure Anteile dabei entfernt worden wären, 4 mal mit 30 ccm Wasser gewaschen und anschließend mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Äthers über eine Kolonne erhaltene dunkle Rückstand von öligem Konsistenz wurde 4 mal bei 70–75° (Glycerinbad)/0.13 Torr aus einem kleinen Kugelrohr destilliert, wobei ein leicht gelbstichiges Öl erhalten wurde, das sich an der Luft rasch braun färbte, stark nach Indolbasen roch und eine karminrote EHRlich-Reaktion gab, die auf Zusatz von NaNO<sub>2</sub>-Lösung blauviolett wurde. Die Analyse stimmt nur leidlich für ein Äthylindol, das voraussichtlich 3-Äthylindol sein müßte.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N (145.1) Ber. C 82.71 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.13 H 7.76 N 8.57

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung wurde ein Teil des Öls in Petroläther (Sdp. 35–40°) aufgenommen und so lange mit einer gesättigten Benzol-Pikrinsäurelösung versetzt, bis an der Eintropfstelle keine Rotfärbung mehr auftrat. Nach dem Einengen konnte durch Auskochen des entstandenen schwarzen Niederschlags mit Petroläther unter Zusatz von wenigen Tropfen Benzol ein in feinen roten Nadelchen kristallisierendes Pikrat erhalten werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 119–120° schmolz. Im Gemisch mit dem Pikrat synthet. 3-Äthylindols (Schmp. 121°) ergab sich eine Depression von 10°. Der N-Wert des nur in sehr geringer Menge erhältlichen Pikrats lag um 1% unter dem erwarteten.

Als der Inhalt der vorgelegten Waschflasche im Exsikkator zur Trockne gebracht wurde, verblieb kein Rückstand.

*Zinkstaubdestillation der Spaltbase II<sup>4</sup>*: 4.8 g Spaltbase II wurden in Portionen von je 600 mg in der im vorigen Versuch beschriebenen Apparatur der reduktiven Spaltung mit Zinkstaub unterworfen. Das Rohr wurde folgendermaßen gefüllt: Anschließend an den Pfropfen aus Asbestwolle wurden 15 g Zinkstaub (MERCCK) eingefüllt; es folgte ein inniges Gemenge von 600 mg der Substanz mit 20 g Zinkstaub, an das sich eine Schicht von 10 g Zinkstaub anschloß. Das Ganze wurde mit einem Asbestwollepfropfen abgeschlossen und die Kapillare aufgesetzt. Der elektrische Ofen wurde zunächst langsam auf 380° erhitzt. Bei

360–380° destillierte im Verlauf 1 Stde. ein hellgelbes Öl in das mit Trockeneis/Trichloräthylen gekühlte U-Rohr. Bei 430° ging ein braunes Öl über und bei 440–470° eine an der Wandung des Glasrohrs sich kristallin ausscheidende farblose Substanz.

Die *äther. Lösung der vereinigten Destillate* (a) wurde mit Eis gekühlt, 10mal mit je 15 ccm eiskalter 1 n HCl und anschließend 3mal mit Wasser ausgeschüttelt, wobei die vereinigten Waschwasserlösungen ihrerseits wieder mit Äther auszugewogen wurden.

Die *salzsaure Lösung* (b), welche die basischen Anteile enthielt, wurde mit Natronlauge alkalisiert und 5mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers über eine Fraktionierkolonne leitete man in den öligen braunen, stark nach Pyridin riechenden Rückstand Wasserdampf ein, wobei 150 ccm Destillat in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Der Ätherauszug aus dem wäbr. alkalischen Kolbenrückstand enthielt nichts. Das Destillat sättigte man mit NaCl und schüttelte es 4mal mit je 50 ccm Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden auf 30 ccm eingengt, mit Ätzkali scharf getrocknet und so lange mit einer absol.-äther. Pikrinsäurelösung gefällt, bis keine Fällung mehr auftrat. Die Fällung wurde gesammelt und 5mal aus Aceton umkristallisiert. Kanariengelbe Nadeln, die bei 213° sintern und bei 222–223° schmelzen. In einer Wiederholungsserie mit 3 Ansätzen zu je 600 mg gelangte man zu einem identischen Ergebnis. Die Analysenwerte beider Serien sind im folgenden wiedergegeben.

$C_7H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (336.3)	Ber. C 46.43	H 3.60	N 16.66	O 33.31
$C_8H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (350.3)	Ber. C 48.00	H 4.12	N 16.00	O 31.08
	Gef. C 47.49, 47.52	H 3.50, 3.78	N 16.40	O 32.57
	Mol.-Gew. (nach RAST in Campher) <sup>22)</sup> 329.5			

Das Pikrat vom Schmp. 222–223° gab im Gemisch mit einer authent. Probe von 3.5-Dimethyl-pyridin-pikrat ( $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7$ , Schmp. 228–230°) keine Depression. Da die Analysenwerte einem solchen nicht entsprechen, kann ein Isomorphengemisch der Pikrate des 3.5-Dimethyl-pyridins und einer nächst höheren homologen Pyridinbase vorliegen, für das sich bei einem Mol.-Verhältnis 1:1 folgende Werte berechnen:

C 47.23 H 3.81 N 16.32 O 32.63

Die *äther. Lösung*, die nach dem Entzug der Basen aus (a) verblieben war und die demnach nuremehr die Neutralkörper und allenfalls sehr schwache Basen enthielt, hinterließ nach dem Abziehen des Äthers ein dunkelbraunes, stark nach Indolbasen riechendes Öl, das eine rotviolette Fichtenspanreaktion und eine karminrote Ehrlich-Reaktion gab, bei der auf Zusatz von einem Tropfen  $NaNO_2$ -Lösung die Farbe nach Blauviolett umschlug.

Auf Zusatz von Wasser schied sich aus dem Öl eine hellbraune feste Substanz auf der Flüssigkeitsoberfläche ab, die abgesaugt wurde. Die mit niedrigsiedendem Petroläther nachgewaschene Substanz wurde in Äther gelöst. Diese mit Kaliumcarbonat getrocknete *äther. Lösung* ( $a_1$ ) wurde auf 2 ccm eingengt, mit Petroläther (Sdp. 35–50°) versetzt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach weiterer 3maliger Umkristallisation aus Petroläther/Äther erhielt man farblose, sehr leichte Schuppen, die über Ätznatron und Paraffin getrocknet wurden. Schmp. 238° (im zugeschmolzenen Röhrchen); klare Schmelze bei 244°.

$C_{12}H_9N$  (167.2) Ber. N 8.38 Gef. N 8.12

Die Substanz war in jeder Hinsicht mit *Carbazol* identisch (Misch-Schmp., IR-Spektrum, Blaugrünfärbung in Lösung von konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure).

<sup>22)</sup> Vgl. W. S. SSADIKOW und A. K. MICHAILOW, Biochem. Z. **150**, 369 [1924].

Das wäßr. Filtrat (a<sub>2</sub>) wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst ein hellgelbes Öl und anschließend eine Substanz überging, die sich in farblosen Flocken im Kühler abschied. Diese erwiesen sich als Carbazol. Das schwach gelbe wäßr. Destillat (300 ccm), welches stark nach Indolbasen roch, wurde mit NaCl gesättigt und intensiv mit Äther extrahiert. Aus der mit Kaliumcarbonat getrockneten Ätherlösung erhielt man ein dunkelbraunes Öl, das die bereits erwähnten Farbreaktionen auf Indole gab. Für die Analyse wurde es 4 mal bei 0.65 Torr destilliert, wobei jeweils das Destillat, das bei 79–80° überging, gesammelt wurde. Schwach gelbes Öl.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N (145.2) Ber. C 82.71 H 7.64 N 9.65 Gef. C 82.41 H 7.83 N 9.49

Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des Öles in wenig Petroläther (Sdp. 35–40°) aufgenommen und erschöpfend mit einer benzol. Pikrinsäurelösung gefällt. Nach dem Einengen der Lösung wurden die dunkelbraunen Flocken abgesaugt und 5 mal aus Petroläther unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert. Feine dunkelrote Nadelchen vom Schmp. 119–121°. Eine Mischprobe mit dem aus der Literatur bekannten 3-Äthyl-indol-pikrat vom Schmp. 121° zeigte keine Depression.

## RANDOLPH RIEMSCHEIDER und WALTHER COHNEN

Untersuchungen in der Diphenylmethan-Reihe, IX<sup>1)</sup>

### Über das Verhalten von 2.4-Dichlor-anisol gegenüber Chloral und Dichloracetal

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 7. Juli 1958)

Das bei der Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Chloral entstehende Produkt (DDT-Reihe)<sup>1)</sup> wurde näher untersucht, ebenso die Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Dichloracetal (DDD-Reihe). Im Falle des DDT-Analogen wurden drei Stellungsisomere nachgewiesen.

Wie vor kurzem gezeigt, entsteht bei der Kondensation von 2.4-Dichlor-anisol und Chloral das bei 162° schmelzende  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2.4-dichlor-5-methoxyphenyl]-äthan (Ia) nicht als einziges Reaktionsprodukt. Allerdings wird man auf diese Tatsache erst aufmerksam, wenn man nicht eine zu geringe Substanzmenge einsetzt. Wir erhielten dabei eine *kristallisierte* und eine *ölige* Fraktion.

Die Kristalle vom Schmp. 110–160° wurden zum Nachweis der beiden symmetrisch substituierten Stellungsisomeren Ia und IIa mittels HBr-Eisessig zu den Dihydroxyverbindungen Ib und IIb entmethyliert. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt kristallisierte nur teilweise. Die bei 217° schmelzenden Kristalle sind das  $\beta,\beta,\beta$ -Tri-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil. in Vorbereitung; VII. Mitteil.: R. RIEMSCHEIDER und W. COHNEN, Chem. Ber. 90, 2720 [1957].

<sup>2)</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.