

Ces cas particuliers, étant faciles à déceler grâce au critère indiqué, ne compromettent pas la sécurité du calcul.

- 3^o *Scatchard* et *Raymond* remarquent que, pour le mélange alcool-chloroforme, il est probable que les fugacités soient différentes des pressions de vapeur, et que, d'autre part, les fugacités ne soient pas additives. La table 2 et la figure 2 montrent que, malgré celà, la correspondance entre les valeurs de p_1 et p_2 calculées et mesurées est suffisante pour justifier l'emploi du calcul.

Université de Genève, Laboratoire de Chimie
inorganique et organique.

64. Über ein Alkaloid aus *Vallesia glabra*

von M. Hartmann und E. Schlittler.

(28. III. 39.)

Vallesia glabra, in Argentinien gemeinhin Ancoche genannt, ist ein Strauch aus der Familie der Apocynaceen. Die Pflanze wurde 1904 erstmals von *Mainini*¹⁾ untersucht, und es gelang ihm der Nachweis eines in dieser Pflanze vorkommenden Alkaloids, das er Vallesin nannte. *Mainini's* Bemühungen um die Reindarstellung der neuen Base waren erfolglos, er wies lediglich ihre Toxizität nach und behauptete mehrere Male, ein krystallisiertes Pikrat erhalten zu haben. Im Juli 1934 haben *G. V. Stuckert* und *Manuel Paya* am Chemiker-Kongress in Buenos-Aires über das krystallisierte Alkaloid Vallesin aus *Vallesia glabra* vorgetragen. Nach einem sehr komplizierten und langwierigen Prozess gelang es diesen Autoren, aus frischen oder trockenen Blättern sowie aus der Rinde von Zweigen ein krystallisiertes Alkaloid darzustellen. *Stuckert* und *Paya* geben den Schmelzpunkt der reinen Base mit 184—185^o an, ferner beschreiben sie ihre Löslichkeitsverhältnisse und recht eingehend ihre Farbreaktionen.

Wir sind im Herbst 1934 in den Besitz eines Versuchsquantums von Ancocherinde gekommen, jedoch waren damals alle Isolierungsversuche vergeblich. Im Herbst 1935 erhielten wir erneut ein Quantum *Vallesia*-Blätter, die von einem Apotheker in der Nähe der Provinzstadt Catamarca für uns gesammelt worden waren. Nach dem im experimentellen Teil geschilderten Verfahren gelang es uns verhältnismässig leicht, krystallisiertes Vallesin in einer Ausbeute von ca. 0,3 % zu erhalten. Das Alkaloid kann am besten aus absolutem

¹⁾ Diss. *Mainini*, 1904.

Äthylalkohol umkrystallisiert werden, dabei wird der Smp. auf 205—206° erhöht. Elementaranalysen machten die Formel $C_{22}H_{30}O_2N_2$ für die freie Base wahrscheinlich. Auffallenderweise war es uns nicht möglich, krystallisierte Salze zu erhalten, ebenso misslang die Darstellung eines Jodmethylats. Eine *Zerewitinoff*-Bestimmung in Pyridin ergab bei Zimmertemperatur kein aktives, bei 95° ein aktives H-Atom, ferner enthält das Alkaloid eine Methoxygruppe. Die Basizität ist ausserordentlich gering, das eine Stickstoffatom gehört einem Indolkomplex an, das zweite Stickstoffatom trägt eine Acetylgruppe.

Alkaloide mit an Stickstoff gebundenen Acetylgruppen sind selten, und es lag nahe, die krystallisierte Vallesia-Base vorerst mit den schon bekannten am Stickstoff acetylierten Alkaloiden zu vergleichen. Bekanntlich enthält zum Beispiel *Aspidosperma Quebracho-blanco*, eine der *Vallesia glabra* verwandte Apocynacee, die am Stickstoff acetylierte Base *Aspidospermin*. Es gelang uns leicht festzustellen, dass Vallesin aus *Vallesia glabra* und *Aspidospermin* aus der weissen *Quebracho*-Rinde identisch sind. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt lagen bei der gleichen Temperatur. Die folgende Tabelle erläutert weiter die Identität der beiden Basen:

Aspidospermin ¹⁾ [α] _D = -99°		Vallesin [α] _D = -104,5°	
Desacetyl-	Smp. 110–111°	Desacetyl-	Smp. 108°
Nitronitrosodesacetyl-	Smp. 155–156°	Nitronitrosodesacetyl-	Smp. 156°
Aspidosin	Smp. 244–245°	entspr. Vallesinderivat	Smp. 245–252°

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bereits *Stuckert* und *Paya* krystallisiertes *Aspidospermin* in den Händen hatten. Die Identität der von uns isolierten Base mit *Aspidospermin* steht fest. Es war uns nicht möglich, weitere Basen aus den *Vallesiablättern* zu isolieren, obgleich sich Anzeichen für die Anwesenheit von Nebenbasen zeigten.

Von *Carcamo*²⁾ ist kürzlich *Vallesia dichotoma* untersucht worden. Diese Pflanze soll ein Alkaloid enthalten, dessen Chlorhydrat eine starke Histaminwirkung zeigen soll. Aus den Angaben der Literatur ist nicht feststellbar, ob es sich auch in diesem Fall um *Aspidospermin* handelt.

Experimenteller Teil.

3900 g Ancocheblätter wurden mit 2400 cm³ 95-proz. Alkohol und 120 cm³ Eisessig durchgeknetet, am folgenden Tag in einen Percolator gefüllt und dann mit ca. 50 Liter Alkohol percoliert.

¹⁾ *Ewins*, Soc. **105**, 2738 (1914).

²⁾ *Bol. Soc. quím. Perú* **2**, 25 (1936).

Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum auf ca. 2—3 Liter konzentriert und das Konzentrat in 20 Liter 5-proz. Weinsäure eingegossen. Man lässt 2 Tage im Eisschrank stehen, filtriert dann von reichlichen Harzmengen ab und konzentriert im Vakuum auf ca. 2,5 Liter. Nach eintägigem Stehen wird erneut von Harz abfiltriert, 2 Liter destilliertes Wasser zugefügt, mit Bicarbonat schwach alkalisch gemacht und 10mal mit je 1 Liter Benzol ausgeschüttelt. Die Basen werden dem Benzol durch 10maliges Ausschütteln mit insgesamt 1,5 Liter 5-proz. Weinsäure entzogen; man erhält eine hellrotbraune Lösung, die sehr starke Alkaloidreaktionen gibt. Die wässrige Alkaloidlösung wird mit Borax eben schwach alkalisch gemacht und 20 mal mit absolutem Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird im Vakuum verdampft; es hinterbleibt ein gelbes Öl, beim Übergießen mit ca. 50 cm³ absolutem Methylalkohol tritt rasch Krystallisation ein. Es wurden 11,9 g einer sehr gut krystallisierten Fraktion vom Smp. 194—198^o gewonnen; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Äthylalkohol konnte der Schmelzpunkt der nadel-förmigen Krystalle auf 205—206^o erhöht werden.

4,115 mg Subst. gaben 11,22 mg CO₂ und 3,12 mg H₂O

5,213 mg Subst. gaben 0,371 cm³ N₂ (754 mm/18^o)

4,151 mg Subst. gaben 2,87 mg AgJ (*Zeisel-Pregl*)

10,445 mg; 6,715 mg Subst. gaben 0,01; 0,49 cm³ CH₄ (22^o; 95^o; Pyridin)

C₂₂N₂₀O₂N₂ Ber. C 74,58 H 8,47 N 7,91 CH₃O 8,75% CH₄ 0,43 cm³ (für 1 H-
Gef. „ 74,35 „ 8,48 „ 8,28 „ 9,13% „ 0,49 cm³ Atom)

Zum Vergleich diente ein authentisches Aspidospermin *Merck*. Die schon im theoretischen Teil genannten Verbindungen Desacetyl-aspidospermin, Nitronitroso-desacetyl-aspidospermin und Aspidosin haben wir aus unserer Vallesiabase und aus authentischem Aspidospermin nach den Vorschriften von *Ewins* (loc. cit.) dargestellt.

Zusammenfassung: Das von *Stuckert* und *Paya* bereits isolierte Alkaloid aus *Vallesia glabra* (Ancocherinde) wurde auf einem einfacheren Weg dargestellt. Die Base konnte so weitgehend gereinigt werden, dass die Identifizierung mit Aspidospermin aus *Aspidosperma Quebracho-blanco* möglich war. Der Name Vallesin ist aus der chemischen Literatur zu streichen.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba*, 27. März 1939.