

59. Erythrina-Alkaloide.

1. Mitteilung.

Über Erythralin und Erysodin, die Hauptalkaloide der *Erythrina abyssinica* Lam.

von V. Prelog, K. Wiesner, H. G. Khorana und G. W. Kenner.

(29. I. 49.)

Vor einiger Zeit wurde uns vom *Institut National pour l'Etude agronomique du Congo Belge* eine grössere Menge der Samen von *Erythrina abyssinica* Lam.¹⁾ zur Verfügung gestellt, welche in der Hochebene von Kivu gesammelt wurden, wo diese *Erythrina*-Art als Schattenpflanze in den Kaffeepflanzungen Verwendung findet.

Verschiedene *Erythrina*-Arten enthalten neben dem vom Tryptophan abgeleiteten Betain, dem Hypaphorin, eine Reihe von Alkaloiden, welche besonders von K. Folkers und Mitarbeiter²⁾ isoliert und untersucht wurden. Ein besonderes Interesse verdienen diese Alkaloide, da sie nicht nur parenteral, sondern auch peroral eine starke curareartige Wirkung besitzen³⁾.

Wir haben die von früheren Autoren verwendete Isolierungsmethode vereinfacht, indem wir die Gesamtalkaloide, welche nach der Hydrolyse des Methanol-Auszuges der entfetteten Samen erhalten werden, an Aluminiumoxyd chromatographierten. Als Hauptalkaloide liessen sich auf diese Weise aus *E. abyssinica* das Erythralin und das Erysodin isolieren.

Nach den Untersuchungen von Folkers und Mitarbeiter besitzt das Erythralin die Formel $C_{13}H_{19}O_3N$ und enthält einen aromatischen Kern, zwei hydrierbare Doppelbindungen, eine Methylen-dioxy-Gruppe am aromatischen Kern und eine aliphatische Methoxy-Gruppe. Der Stickstoff des Erythralins ist tertiär; er trägt keine Methyl-Gruppe. Durch Methylierung mit Methyljodid und energische Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde daraus Hydrastsäure (4,5-Methylen-dioxy-phtalsäure) in Form ihres Methyl-imids erhalten; die Kalischmelze lieferte Indol. Diese Tatsachen lassen sich durch die von K. Folkers, F. Koniuszy und J. Shavel⁴⁾ vorgeschlagene Formel I darstellen.

¹⁾ Vgl. P. Staner und R. Boutique, *Matériaux pour l'étude des plantes médicinales indigènes du Congo Belge*, Bruxelles 1937, S. 70.

²⁾ Am. Soc. 59, 1581 (1937); 61, 3053 (1939); 62, 436, 1673, 1677 (1940); 63, 1544 (1941); 64, 2146 (1942); 66, 1083 (1944); vgl. auch V. Deulofeu und Mitarbeiter, *J. Org. Chem.* 12, 486 (1947). In *Erythrina abyssinica* fanden K. Folkers und F. Koniuszy, Am. Soc. 62, 1678 (1940), das Erysodin und das Erysopin.

³⁾ Vgl. L. E. Craig, *Chem. Rev.* 42, 380 (1948).

⁴⁾ Am. Soc. 64, 2146 (1942).

Weniger genau untersucht ist das Erysodin $C_{18}H_{21}O_3N$. Es enthält ebenso wie das Erythralin einen aromatischen Kern, zwei hydrierbare Doppelbindungen, eine aliphatische und eine aromatische Methoxy-Gruppe und eine phenolische Hydroxy-Gruppe.

Wie wir feststellen konnten, verhalten sich die beiden Alkaloide sehr ähnlich beim Hydrieren. Mit Palladium-Bariumcarbonat in alkoholischer Lösung gehen sie in Dihydro-Derivate über. Das so erhaltene Dihydro-erythralin ist seinen Eigenschaften nach identisch mit Erythramin, welches von *Folkers* und Mitarbeiter aus verschiedenen Erythrina-Arten isoliert worden war. Durch Hydrierung mit einem Platinoxid-Katalysator in Eisessig gibt das Erythralin das Tetrahydro-erythralin, welches von den amerikanischen Autoren sowohl aus Erythralin als auch aus Erythramin erhalten worden war. Das Erysodin gibt bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinoxid-Katalysator das bisher nicht beschriebene Tetrahydro-erysodin. In der Tabelle I sind die in Feinsprit bestimmten spez. Drehungsvermögen der beiden Alkaloide und ihrer Hydrierungsprodukte zusammengestellt.

Tabelle 1.

	$[\alpha]_D$		$ \alpha _D$
Erythralin	+ 228°	Erysodin	+ 267°
Dihydro-erythralin . . .	+ 223°	Dihydro-erysodin . . .	+ 239°
Tetrahydro-erythralin .	- 19°	Tetrahydro-erysodin . .	- 18°

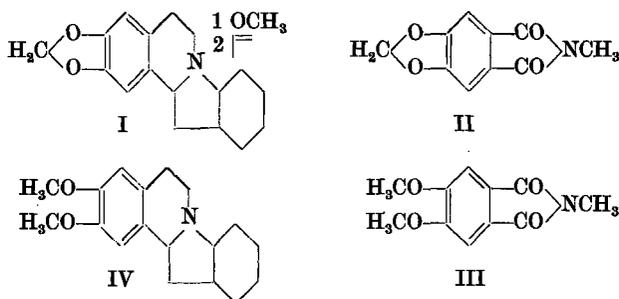
Beim Vergleichen der Eigenschaften von Erythralin und Erysodin und ihrer Derivate lag der Gedanke nahe, dass sie das gleiche Gerüst besitzen und sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle der Methylendioxy-Gruppe im Erythralin im Erysodin eine Methoxy-Gruppe und eine phenolische Hydroxy-Gruppe steht, wie es bei Naturstoffen oft festgestellt werden konnte. Um das zu beweisen, haben wir versucht, das Erythralin und das Erysodin in eine Verbindung überzuführen, welche das ganze Gerüst noch besitzt, bei welcher jedoch der Unterschied in den funktionellen Gruppen nicht mehr bestehen würde.

Zu diesem Zwecke haben wir das Tetrahydro-erythralin und das Tetrahydro-erysodin unter analogen Bedingungen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor erhitzt und die Reaktionsgemische mit Zink nachreduziert. Da man erwarten konnte, dass die dabei entstehenden Phenole empfindlich sein würden, setzten wir die Reaktionsprodukte zur Verätherung der phenolischen Hydroxyle mit Diazomethan um. Man erhielt auf diese Weise aus Tetrahydro-erythralin und aus Tetrahydro-erysodin Basen, welche die gleiche Zusammensetzung $C_{18}H_{25}O_2N$ besitzen und zwei aromatische Methoxy-Gruppen enthalten. Die aliphatische Methoxy-Gruppe ist also reaktiv ent-

fernt worden. Der Vergleich der beiden Basen, ihre Infrarotspektren und die Mischschmelzpunkte ihrer schön krystallisierenden Pikrate zeigen jedoch eindeutig, dass es sich um verschiedene Verbindungen handelt. Daraus folgt, dass der Unterschied zwischen Erysodin und Erythralin wahrscheinlich grösser ist, als wir ursprünglich angenommen haben.

Unsere erste Annahme war, dass der aromatische Teil der Molekel grössere Unterschiede aufweist als wir voraussetzten. Wir haben deshalb das Erysodin nach dem gleichen Verfahren abgebaut, nach dem *K. Folkers* und *F. Koniuszy*¹⁾ aus dem Erythralin das Hydrastsäure-N-methyl-imid (II) erhielten. Es konnte dabei in schlechter Ausbeute das *m*-Hemipinsäure-N-methyl-imid (4, 5-Dimethoxy-phtalsäure-N-methyl-imid, III) isoliert werden, was darauf hinweist, dass der aromatische Teil bei Erythralin und Erysodin analog aufgebaut ist. Wir sind jetzt damit beschäftigt, durch den Abbau des aromatischen Ringes festzustellen, welcher Teil der Molekel für den Unterschied der beiden isomeren Basen $C_{18}H_{25}O_2N$ verantwortlich ist.

Wenn dem Erythralin die von *Folkers* vorgeschlagene Formel I zukommt, so sollte die daraus erhaltene Base $C_{18}H_{25}O_2N$ die Konstitution IV besitzen. Die Versuche zur Synthese dieser letzteren Verbindung sind ebenfalls im Gange.



In Fig. 1 bis 7 sind die Absorptionsspektren des Erythralins, Erysodins und ihrer Hydrierungsprodukte in saurer (a) und in alkalischer (b) Lösung, sowie der beiden Basen $C_{18}H_{25}O_2N$ dargestellt²⁾. Die Absorptionsspektren der hydrierten Alkaloide zeigen die für Phenole bzw. Phenoläther charakteristischen Absorptionsbanden, während die nicht hydrierten Alkaloide eine zusätzliche starke Bande mit einem Absorptionsmaximum von 230–240 $m\mu$ besitzen. Diese weist auf ein zusätzliches unabhängiges Chromophor hin, z. B. ein konjugiertes Doppelbindungs-System. Erwartungsgemäss werden die Phenol-Absorptionsbanden bei Erysodin und seinen Hydrierungs-

¹⁾ Am. Soc. **62**, 1673 (1940).

²⁾ Die Absorptionsspektren von Erythralin und seinen Hydrierungsprodukten in Alkohol wurden schon von *K. Folkers* und *F. Koniuszy*, Am. Soc. **62**, 1674 (1940), aufgenommen und diskutiert.

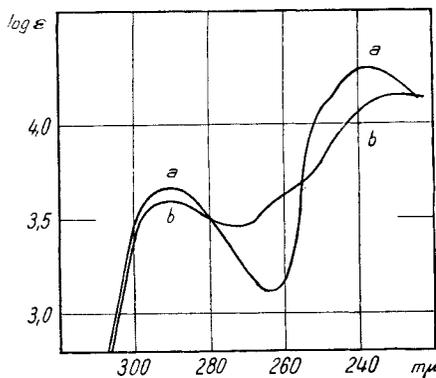


Fig. 1.
Erythralin.

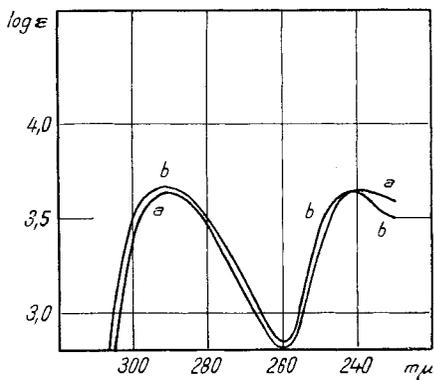


Fig. 2.
Dihydro-erythralin.

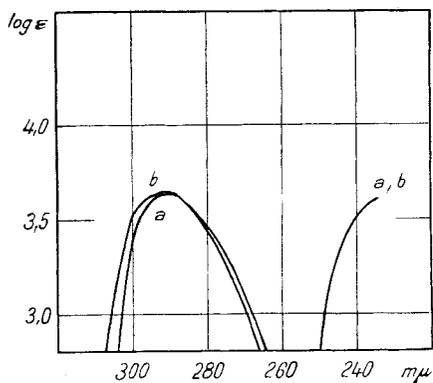


Fig. 3.
Tetrahydro-erythralin.

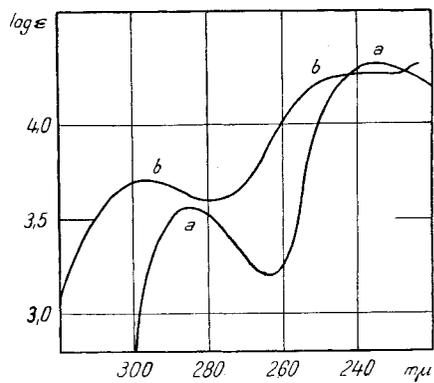


Fig. 4.
Erysodin.

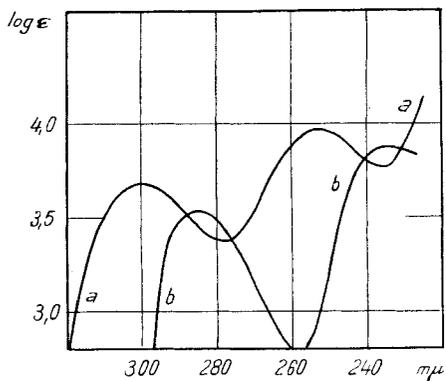


Fig. 5.
Dihydro-erysodin.

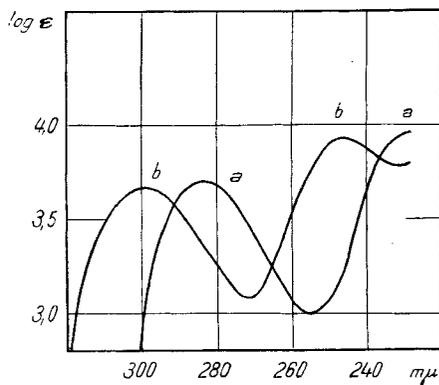


Fig. 6.
Tetrahydro-erysodin.

produkten in alkalischer Lösung nach längeren Wellenlängen verschoben, während die Absorptionsspektren von Erythralin und seinen Hydrierungsprodukten in saurer und in alkalischer Lösung fast identisch sind.

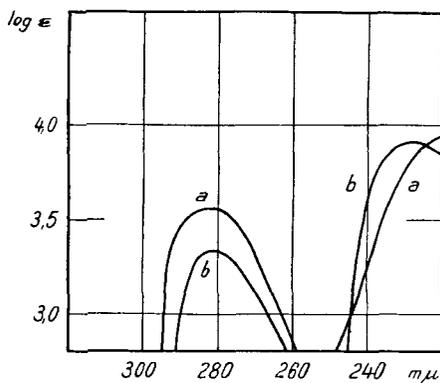


Fig. 7.

a) $C_{18}H_{25}O_2N$ aus Erysodin.b) $C_{18}H_{25}O_2N$ aus Erythralin.

Wir danken Hrn. R. Tondeur für die Beschaffung von Erythrina abyssinica-Samen. K. Wiesner (Praha) und G. W. Kenner (Cambridge) danken der Rockefeller Foundation in New York für die Stipendien, welche ihnen die Beteiligung an dieser Untersuchung ermöglichten.

Experimenteller Teil¹⁾.

Isolierung von Erythralin und Erysodin aus Erythrina abyssinica Lam.

2 kg gemahlene Samen von Erythrina abyssinica Lam. wurden in einem Extraktionsapparat 48 Stunden mit tiefsiedendem Petroläther extrahiert, um die Fettstoffe zu entfernen. Das getrocknete, entfettete Mehl perkolierte man darauf vier Tage mit Methanol. Der Rückstand, der nach dem Eindampfen des methanolischen Auszuges zurückblieb, wurde mit 2,5 l Wasser und 30 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt, und die trübe Lösung einige Male mit Petroläther und einmal mit wenig Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung erhitze man darauf etwa 40 Minuten auf siedendem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde mit Natriumhydrogencarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und gründlich mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand nach dem Eindampfen der Chloroform-Auszüge wurde in Chloroform gelöst und an 700 g Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) chromatographiert. Mit 7,2 l Chloroform wurden 6,1 g flüssige Alkaloide eluiert, aus welchen durch Versetzen mit methanolischer Bromwasserstoffsäure und Krystallisation der erhaltenen Hydrobromide 5,0 g Erythralin-hydrobromid erhalten wurden. Mit 3,2 l Chloroform-Methanol 50:1 wurden darauf 5,5 g krystalline Alkaloide eluiert, welche nach Umlösen aus Alkohol und Essigester 3,37 g Erysodin lieferten.

Erythralin.

Das Hydrobromid des Alkaloids schmolz bei 246° (im Vakuum) und zeigte ein $[\alpha]_D = +209^{\circ}$ ($c = 0,50$ in Wasser).

3,684 mg Subst. gaben 7,700 mg CO₂ und 1,758 mg H₂O

6,356 mg Subst. gaben 0,200 cm³ N₂ (14°, 725 mm)

4,452 mg Subst. verbr. 3,583 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

$C_{18}H_{20}O_3NBr$ Ber. C 57,15 H 5,33 N 3,68 CH₃O 8,16%

Gef. „ 57,04 „ 5,34 „ 3,58 „ 8,32%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Absorptionsspektren in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 1.

Die freie Base wurde zur Analyse im Kragenkolben bei 0,01 mm destilliert (Badtemperatur 120°). Sie krystallisierte nach einiger Zeit und zeigte einen Schmelzpunkt von 120°.

$$[\alpha]_D^{21.5} = +228^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 1,35 \text{ in Feinsprit})$$

3,880 mg Subst. gaben 10,324 mg CO₂ und 2,258 mg H₂O

5,322 mg Subst. gaben 0,214 cm³ N₂ (14°, 727 mm)

C₁₈H₁₉O₃N Ber. C 72,70 H 6,46 N 4,71%

Gef. „ 72,61 „ 6,51 „ 4,58%

Dihydro-erythralin, Erythramin.

1,15 g freies Erythralin wurden in 20 cm³ Feinsprit mit 0,60 g 2-proz. Palladium-Bariumcarbonat katalytisch hydriert. Nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hörte die Hydrierung auf. Das durch Eindampfen der vom Katalysator abfiltrierten Lösung erhaltene, bräunliche Öl konnte auf folgende Weise leicht krystallin erhalten werden. 0,5 g des Hydrierungsproduktes wurden in 1 cm³ Aceton gelöst und mit wenigen Tropfen Äther versetzt. Nach einigem Stehen im Eisschrank schieden sich grosse, farblose Krystalle vom Smp. 119–120°. Ausbeute 0,25 g. Zur Analyse wurde zweimal aus Aceton umkrystallisiert und zweimal im Hochvakuum sublimiert, Smp. 119,5–120,5°.

$$[\alpha]_D^{21} = +223^\circ (\pm 2^\circ) \quad (c = 1,64 \text{ in Feinsprit})$$

3,682 mg Subst. gaben 9,751 mg CO₂ und 2,365 mg H₂O

C₁₈H₂₁O₃N Ber. C 72,22 H 7,07% Gef. C 72,27 H 7,19%

Absorptionsspektren in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 2.

Das Hydrobromid wurde zweimal aus Alkohol umgelöst und bildet farblose Krystalle vom Smp. 223–224° (Zersetzung). Zur Analyse wurde 16 Stunden im Hochvakuum bei 95° getrocknet.

3,809 mg Subst. gaben 7,894 mg CO₂ und 2,004 mg H₂O

C₁₈H₂₂O₃NBr Ber. C 56,85 H 5,83% Gef. C 56,56 H 5,89%

Das Hydrojodid wurde zur Analyse zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und 16 Stunden im Hochvakuum bei 95° getrocknet; farblose Krystalle vom Smp. 241° (Zersetzung).

3,677 mg Subst. gaben 6,773 mg CO₂ und 1,725 mg H₂O

C₁₈H₂₂O₃NJ Ber. C 50,59 H 5,19% Gef. C 50,28 H 5,25%

Tetrahydro-erythralin, Dihydro-erythramin.

1,10 g freies Erythralin wurden in 20 cm³ Eisessig mit einem Katalysator aus 60 mg vorhydriertem Platinoxid hydriert, wobei 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden. Das auf übliche Weise aus der essigsauren Lösung in Freiheit gesetzte freie Tetrahydro-erythralin krystallisierte nach einigem Stehen. Zur Charakterisierung wurden daraus das Hydrojodid, das Pikrat und das Pikrolonat hergestellt.

Das Hydrojodid wurde aus Alkohol umgelöst. Es bildet farblose Krystalle vom Smp. 220–221°, welche zur Analyse im Hochvakuum bei 100° getrocknet wurden.

3,861 mg Subst. gaben 7,122 mg CO₂ und 1,976 mg H₂O

C₁₈H₂₁O₃NJ Ber. C 50,35 H 5,63% Gef. C 50,34 H 5,72%

Absorptionsspektrum der aus dem reinen Hydrojodid regenerierten Base in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 3.

$$[\alpha]_D^{20} = -19^\circ (\pm 1^\circ) \quad (c = 2,00 \text{ in Feinsprit})$$

Das Pikrat schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 221–222°.

3,780 mg Subst. gaben 7,587 mg CO₂ und 1,752 mg H₂O

C₂₁H₂₆O₁₀N₄ Ber. C 54,34 H 4,94% Gef. C 54,77 H 5,19%

Das Pikrolonat zeigte nach viermaligem Umlösen aus Methanol einen konstanten Smp. von 170—172°.

3,732 mg Subst. gaben 8,093 mg CO₂ und 1,881 mg H₂O
 C₂₈H₃₁O₈N₅ Ber. C 59,46 H 5,53% Gef. C 59,17 H 5,64%

Erysoadin.

Das rohe Erysoadin wurde zur Analyse sechsmal aus Alkohol und Essigester umkrystallisiert und bei 100° im Hochvakuum getrocknet oder bei 120° im Hochvakuum sublimiert; Smp. 204—205°, $[\alpha]_D^{20} = +239^\circ$ ($\pm 4^\circ$) ($c = 0,50$ in Chloroform).

$[\alpha]_D^{21,5} = +267^\circ$ ($\pm 4^\circ$) ($c = 0,77$ in Feinsprit)

3,680; 3,608 mg Subst. gaben 9,730; 9,550 mg CO₂ und 2,365; 2,254 mg H₂O

5,398 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N₂ (16°, 717 mm)

3,771 mg Subst. verbr. 7,507 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C₁₈H₂₁O₃N Ber. C 72,22 H 7,07 N 4,68 CH₃O 20,73%

Gef. „ 72,16; 72,23 „ 7,19; 6,99 „ 4,68 „ 20,59%

Absorptionsspektrum in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 4.

Dihydro-erysoadin.

0,25 g Erysoadin wurden in etwa 30 cm³ Feinsprit mit 0,20 g 2-proz. Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator hydriert. In einer halben Stunde wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das feste Hydrierungsprodukt krystallisierte aus Essigester in langen, farblosen Nadeln vom Smp. 212—214°. Zur Analyse wurde dreimal aus demselben Lösungsmittel umgelöst und im Hochvakuum 18 Stunden bei 90° getrocknet.

$[\alpha]_D^{20} = +239^\circ$ ($\pm 4^\circ$) ($c = 0,79$ in Feinsprit)

3,637 mg Subst. gaben 9,574 mg CO₂ und 2,549 mg H₂O

C₁₈H₂₃O₃N Ber. C 71,73 H 7,69% Gef. C 71,84 H 7,84%

Absorptionsspektrum in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 5.

Tetrahydro-erysoadin.

0,5 mg Erysoadin hydrierte man in Eisessig mit 0,2 mg Platinoxid, wobei 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung dampfte man zur Trockne ein. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte aus Essigester um; Smp. 158—159°, $[\alpha]_D^{18} = -25^\circ$ ($\pm 4^\circ$) ($c = 0,5$ in Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$ ($\pm 2^\circ$) ($c = 1,37$ in Feinsprit)

3,730 mg Subst. gaben 9,737 mg CO₂ und 2,782 mg H₂O

C₁₈H₂₅O₃N Ber. C 71,25 H 8,31% Gef. C 71,24 H 8,34%

Absorptionsspektrum in 0,01-n. alkoholischer Salzsäure (a) und Natronlauge (b): Fig. 6.

Base C₁₈H₂₅O₂N aus Tetrahydro-erysoadin.

1 g Tetrahydro-erysoadin, 2,5 g roter Phosphor und 25 cm³ konzentrierte Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$, 52-proz.) hat man heftig unter Rückfluss kochen lassen. Das Reaktionsgemisch erhitzte man darauf weitere 1 1/2 Stunden nach Zugabe von 10 g granuliertem Zink. Die vom ausgeschiedenen Niederschlag filtrierte Lösung (der Niederschlag wurde mit frischer, farbloser Jodwasserstoffsäure nachgewaschen) wurde im Vakuum stark eingedampft und mit 30 cm³ Wasser verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank filtrierte man den ausgeschiedenen Niederschlag ab und trocknete ihn im Vakuum. Zu dem getrockneten, festen Produkt, welches viel anorganisches Material enthielt, gab man wenige Kubikzentimeter Methanol und ätherische Diazomethan-Lösung im Überschuss. Nach mehrtägigem Stehen wurde die gelbe Lösung vom Ungelösten abfiltriert und

zur Trockne eingedampft. Den Rückstand (0,55 g) chromatographierte man in Chloroform-Lösung über 20 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III). Mit 320 cm³ Chloroform liessen sich etwa 0,30 g eines farblosen Öls erhalten, welches in Methanol mit 0,23 g Pikrinsäure 0,45 g eines Pikrates vom Smp. 205—206° lieferte. Dieses wurde zur Analyse aus Aceton umgelöst.

	3,797 mg Subst. gaben 7,781 cm ³ CO ₂ und 1,845 mg H ₂ O
	4,060 mg Subst. gaben 0,394 cm ³ N ₂ (20°, 721 mm)
	4,428 mg Subst. verbr. 5,286 cm ³ 0,02-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₂₄ H ₂₈ O ₉ N ₄	Ber. C 55,81 H 5,46 N 10,85 CH ₃ O 12,02%
	Gef. „ 55,92 „ 5,44 „ 10,73 „ 12,34%

Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung: Fig. 7, Kurve a.

Die aus dem Pikrat auf übliche Weise in Freiheit gesetzte Base wurde zur Analyse zweimal im Hochvakuum destilliert (Blocktemperatur 100°).

	$[\alpha]_D^{20} = -39^\circ (\pm 3^\circ)$ (c = 0,85 in Feinsprit)
	3,852 mg Subst. gaben 10,601 mg CO ₂ und 2,988 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₂₅ O ₂ N	Ber. C 75,22 H 8,77% Gef. C 75,10 H 8,68%

Base C₁₈H₂₅O₂N aus Tetrahydro-erythralin.

1 g Tetrahydro-erythralin wurde auf analoge Weise wie das Tetrahydro-erysodin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor behandelt, mit Zink nachreduziert und mit Diazomethan veräthert. Das ölige Reaktionsprodukt (0,65 g) wurde in Chloroform-Lösung über 40 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Die ersten 250 cm³ des Eluates enthielten 0,30 g eines farblosen Öles, welches bald kristallin erstarrte. Nach Umlösen aus Methanol schmolz die Verbindung bei 114°. Zur Analyse wurde zweimal im Hochvakuum sublimiert.

	$[\alpha]_D^{20,5} = -45^\circ (\pm 2^\circ)$ (c = 0,98 in Feinsprit)
	3,676; 3,668 mg Subst. gaben 10,144; 10,132 mg CO ₂ und 2,985; 2,903 mg H ₂ O
	3,557 mg Subst. verbr. 7,289 cm ³ 0,02-n. Na ₂ S ₂ O ₃
C ₁₈ H ₂₅ O ₂ N	Ber. C 75,22 H 8,77 CH ₃ O 21,63%
	Gef. „ 75,31; 75,39 „ 9,09; 8,86 „ 21,20%

Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung: Fig. 7, Kurve b.

Aus dem kristallinen Reduktionsprodukt wurde ein Pikrat erhalten, welches nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 216—219° schmolz. Die Kristallform des Pikrates war verschieden von derjenigen des auf gleiche Weise aus Tetrahydro-erysodin hergestellten Pikrates. Beide Produkte gaben eine Schmelzpunktniedrigung von 20°.

	3,660; 3,700 mg Subst. gaben 7,542; 7,575 mg CO ₂ und 1,824; 1,829 mg H ₂ O
C ₂₄ H ₂₈ O ₉ N ₄	Ber. C 55,81 H 5,46%
	Gef. „ 56,24; 55,87 „ 5,58; 5,53%

Abbau von Erysodin zum m-Hemipinsäure-N-methylimid.

0,60 g Erysodin in 4 cm³ n. Natronlauge versetzte man mit 0,5 cm³ Dimethylsulfat. Nach einer halben Stunde wurde während 20 Minuten bei 45° gerührt. In die klare Lösung, welche gerade alkalisch gemacht und mit 25 cm³ Wasser verdünnt worden war, tropfte man bei 25° während 1½ Stunden unter Rührung eine Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 200 cm³ Wasser ein. Nach 15-stündigem Stehen versetzte man das Reaktionsgemisch mit 10 cm³ konz. Salzsäure und leitete solange Schwefeldioxyd ein, bis eine klare Lösung entstand. Durch kontinuierliche Extraktion mit Äther liessen sich daraus 0,35 g eines braunen Harzes gewinnen. Dieses wurde mit 25 cm³ 5-proz. Ammoniak versetzt und mit einer konz. Calciumchlorid-Lösung gefällt. Die von dem ausgefallenen Niederschlag abfiltrierte Lösung wurde auf Kongorot angesäuert und wieder kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Extrakt (0,13 g) gab bei der Destillation im Hochvakuum 29 mg eines bei 110—115° übergehenden, teilweise kristallinen Produktes. Eine Lösung des letzteren in 5 cm³ 33-proz. wässrigen Methylamins wurde zur Trockne verdampft und bei 20 mm und 180° sublimiert.

Das krystalline Sublimat gab nach Umlösen aus Alkohol 3,2 mg fast farblose Nadeln, welche nochmals sublimiert und aus Cellosolve umkrystallisiert wurden. Die erhaltenen, schwach gelblichen Nadeln schmolzen bei 268° und gaben mit einem authentischen *m*-Hemipinsäure-*N*-methylimid keine Schmelzpunktserniedrigung. Die durch Abbau von Erysodin erhaltene Verbindung und das Vergleichspräparat besaßen identische Absorptionsspektren im U.V. mit einem Absorptionsmaximum bei 246 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,65$).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus *Erythrina abyssinica* wurden als Hauptalkaloide das Erythralin $C_{18}H_{19}O_3N$ und das Erysodin $C_{18}H_{21}O_3N$ isoliert.

Durch Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat in Alkohol gehen die beiden Alkaloide in ihre Dihydro-Derivate über. Das so erhaltene Dihydro-erythralin ist identisch mit Erythramin.

Bei der Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig geben Erythralin und Erysodin die entsprechenden Tetrahydro-Derivate. Diese letzteren lassen sich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor, Reduktion mit Zink und Verätherung mit Diazomethan in zwei verschiedene isomere Basen $C_{18}H_{25}O_2N$ überführen.

Aus Erysodin wurde durch Methylierung mit Dimethylsulfat, Oxydation mit Kaliumpermanganat und Umsetzen mit Methylamin das *m*-Hemipinsäure-*N*-methylimid (4,5-Dimethoxy-phtalsäure-*N*-methylimid) erhalten.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

60. Über die biologische Wirksamkeit des Axerophrens und verwandter Kohlenwasserstoffe

von *H. v. Euler* und *P. Karrer*.

(20. XII. 48.)

Der synthetisch gewonnene¹⁾ Kohlenwasserstoff Axerophren (I) besitzt, wie früher¹⁾ schon kurz mitgeteilt wurde, Vitamin-A-Wirkung. Die Gleichmässigkeit der biologischen Versuche wird durch die relative Unbeständigkeit des Axerophrens etwas beeinträchtigt. Wie die in Fig. 1 wiedergegebenen Wachstumskurven und weitere Versuche erkennen lassen, ist die Vitamin-A-Wirkung von 16,7 γ der Verbin-

¹⁾ *P. Karrer* und *J. Benz*, *Helv.* **31**, 1048 (1948).