

conséquent un enrichissement ou une séparation importante des particules inactives, sont indiquées. En outre, on a recherché l'intensité du courant à l'état stationnaire en fonction des conditions initiales du système.

Pour comparer les prévisions théoriques avec l'expérience, on a choisi l'électrolyse d'une solution diluée d'acide chlorhydrique en présence d'hydrogène moléculaire. Les intensités de courant, concentrations et potentiels à l'état stationnaire sous une petite tension ont été mesurées. Ces valeurs expérimentales correspondent de façon satisfaisante avec les valeurs calculées selon les relations établies théoriquement.

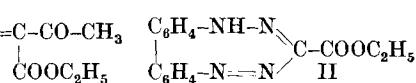
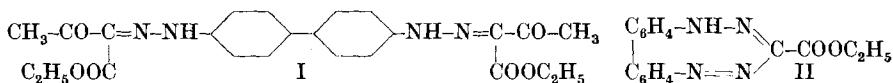
Institut de Chimie-physique de l'Université, Bâle.

### 145. Über den sogenannten Cycloformazyl-ameisensäureester

von R. Wizinger und H. Herzog.

(5. V. 51.)

Im Jahre 1897 beschrieb *E. Wedekind*<sup>1)</sup> zwei Produkte, welche er durch Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Acetessigester erhalten hatte. Je nach der Menge Acetessigester sollte nach Angabe des Autors Kuppelung im Verhältnis 1:2 oder 1:1 stattfinden. Beim Kuppelungsprodukt 1:2 handle es sich um eine offenkettige Verbindung I, das Bis-[acetyl-glyoxylsäureester-2-phenylhydrazone] oder Di-[butanonsäureester-2-phenylhydrazone]. Das Kuppelungsprodukt 1:1 aber habe die ringförmige Struktur II. Es wurde dementsprechend als Cycloformazyl-ameisensäureester bezeichnet.



Bis - [acetyl glyoxylsäure - äthylester - phenylhydrazone] (I). Die Konstitution der Verbindung I darf als gesichert gelten (auf die Tautomerieverhältnisse soll hier nicht eingegangen werden). Wir haben diesen Körper ebenfalls dargestellt und können die Angaben *Wedekind's* in allen Teilen bestätigen.

Aus Alkohol umkristallisiert: Kanariengelbes, mikrokristallines Pulver. Smp. 197—198° (unkor.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$     Ber. C 61,79    H 5,62    N 12,01%  
Gef. „, 62,21 „, 5,88 „, 12,04%

Sog., „Cycloformazyl-ameisensäureester“ (II). Nach den heutigen stereochemischen Erkenntnissen muss dagegen die Existenz

<sup>1)</sup> *E. Wedekind*, A. 295, 324 (1897).

einer Verbindung II von vornehmlich bezweifelt werden. So bemerkt denn auch das Handbuch von *Beilstein* (4. Auflage, Bd. XXVI, 564): „Die obige Formel kann heute nicht mehr als begründet gelten“. Vor einigen Jahrzehnten konnten allerdings solche Strukturen noch für möglich gehalten werden<sup>1)</sup>.

Zur Abklärung der Frage arbeiteten wir die Vorschrift *Wedekind's* nach. Wir erhielten so — wie von ihm angegeben — ein dunkel-bordeauxrotes Pulver, dessen Eigenschaften aber nicht mit einer Verbindung von relativ niedrigem Molekulargewicht, entsprechend Formel II, im Einklang stehen. Es ist amorph und besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei ca. 200° beginnt es zu sintern, ist aber bei 350° noch nicht durchgeschmolzen. In Benzol und Dioxan ist es wenig, in Petroläther, Äther, Alkohol und Pyridin sehr schwer löslich. Relativ gut löslich ist es in Chloroform mit dunkel violettröter Farbe. Infolgedessen ist die Substanz äußerst schwer zu reinigen; sie konnte nicht kristallin erhalten werden. Für die Formazylstruktur spricht die typische Halochromie (tiefgrün) in konz. Schwefelsäure.

Zur Analyse wurde fünfmal in Chloroform gelöst und mit Ligroin teilweise wieder ausgefällt; dann wurde im Hochvakuum getrocknet. Für die zweite Analyse wurde die so erhaltene Probe noch mit Alkohol ausgezogen und gründlich getrocknet.

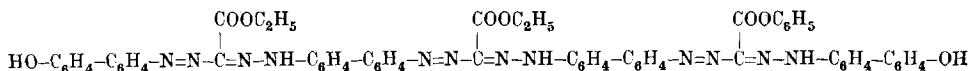
$C_{16}H_{14}O_2N_4$	Ber. C 65,29	H 4,80	N 19,04%
Von <i>Wedekind</i>	Gef., 65,49	,, 4,53	,, 19,11%
Von uns	Gef., 67,01; 66,47	,, 5,11; 4,50	,, 13,90; 14,15%

Unsere beiden Analysen stimmen mit denen *Wedekind's* nicht überein, sprechen also gegen die angenommene Konstitution eines Cycloformazyl-ameisensäureesters.

*Wedekind* hatte auch eine Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform durchgeführt; sein Wert 310 würde mit dem berechneten von 294,30 sehr gut übereinstimmen. Auch diesen Wert können wir nicht bestätigen. Unsere Bestimmung wurde nach *Rast* in Campher vorgenommen. Da die Lösung tieffarbig und undurchsichtig war, liess sich die Schmelzpunktserniedrigung nur ungenau bestimmen. Immerhin ergab sich mit Sicherheit, dass das Molekulargewicht ganz wesentlich höher ist. Es dürfte in der Größenordnung von 1000 liegen: 0,976 mg Substanz; 14,666 mg Campher (Smp. 179,7°; molare Schmelzpunktserniedrigung 39,5 bestimmt mit o-Dinitrobenzol). Depression: 2,6°.

Auf Grund dieser Befunde kommen wir zu dem Ergebnis, dass bei der Einwirkung von tetrazotiertem Benzidin auf Acetessigester im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 nicht der Cycloformazyl-ameisensäureester entsteht, sondern ein Gemisch höhermolekularer Polyformazylkörper mit offener Kette.

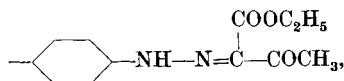
Dass die Substanz auch nach mehrfachem, vorsichtigem Umläufen bzw. Extrahieren noch nicht ganz einheitlich war, ergibt sich aus den variierenden Analysenwerten sowie aus einem chromatographischen Vorversuch an Aluminiumoxyd. In der Hauptsache dürfte das Produkt aus folgendem Triformazyl-Körper bestehen:



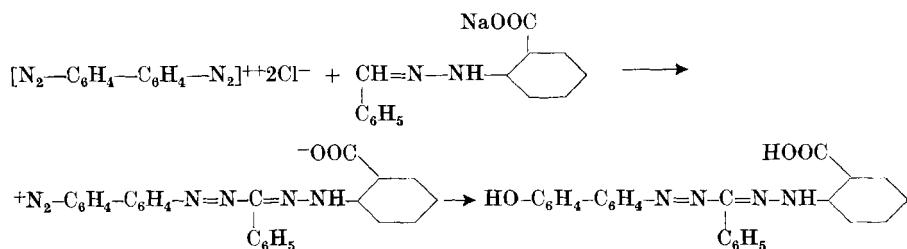
Daneben sind vielleicht auch noch der entsprechende Di- und Tetraformazyl-Farbstoff u. a. m. vorhanden.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu z. B. G. Koller, B. 37, 2880 (1904); F. Kaufler, A. 351, 151 (1907); ders. B. 40, 3250 (1907).

Die Annahme phenolischer Hydroxylgruppen an den Kettenenden wird durch die Analysenergebnisse gestützt. Wäre das Endglied

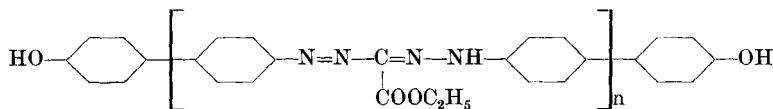


so müsste der Stickstoffwert viel höher ausfallen. Die Annahme gewinnt außerdem an Wahrscheinlichkeit durch eine Beobachtung, die wir im Rahmen einer anderen Studie auf dem Formazylgebiet machen: Versucht man 1 Mol tetrazotiertes Benzidin mit 2 Mol Benzaldehyd-phenylhydrazen-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu kuppeln, so erhält man nicht den erwarteten Diformazylkörper, sondern eine Monoformazyl-Verbindung mit endständiger Phenolgruppe:



Wenn eine Verbindung mit Diazonium-Gruppe zu schwer löslich geworden ist, oder wenn die Kuppelungsenergie zu gering geworden ist, kann die Diazonium-Gruppe durch—OH ersetzt werden, bevor die Kuppelung weitergegangen ist.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die gefundenen Werte für C, H und N und das Molekulargewicht den theoretischen gegenübergestellt, berechnet für verschiedene Länge der Ketten in Substanzen der allgemeinen Formel:



	$n = 1$ $C_{28}H_{24}O_4N_4$	$n = 2$ $C_{44}H_{38}O_6N_8$	$n = 3$ $C_{60}H_{52}O_8N_{12}$	gefunden	
M	480,2	774,4	1068,6	—	ca. 1000
C %	70,0	68,2	67,4	67,01	66,47
H %	5,0	4,9	4,9	5,11	4,50
N %	11,7	14,5	15,7	13,90	14,15

Die gefundenen Werte für C und H stehen denjenigen des Tri-formazylkörpers am nächsten, die N-Werte sprechen eher für den Diformazylkörper. Wie bereits hervorgehoben, ist das Produkt nicht einheitlich. Doch dieser Schönheitsfehler ist nicht so wesentlich.

Wesentlich ist vielmehr der Nachweis, dass der Cycloformazyl-ameisensäureester nicht existiert, und dass somit dessen Formel, die den Erkenntnissen der Stereochemie widerspricht, aus der Literatur zurückgezogen werden kann.

Der *CIBA Aktiengesellschaft* danken wir für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass bei der Einwirkung von 1 Mol tetrazotiertem Benzidin auf 1 Mol Acetessigester nicht, wie früher angenommen, Cycloformazyl-ameisensäureester gebildet wird, sondern dass ein Gemisch offenkettiger Polyformazyl-Körper entsteht.

Basel, Institut für Farbenchemie der Universität.

### 146. Sur l'ibogaïne

par M.-M. Janot, R. Goutarel et R. P. A. Sneeden.

(11 V 51)

On connaît peu de choses sur la constitution de l'ibogaïne, alcaloïde principal de *Tabernanthe Iboga Baillon* (Apocynacées). Les seuls travaux récents sont ceux de *Raymond Hamet*<sup>1)</sup> et de *Delourme Houdé*<sup>2)</sup>. *Raymond Hamet* propose pour l'ibogaïne les formules  $C_{19}H_{24}ON_2$  ou  $C_{19}H_{26}ON_2$ , cependant les analyses de *Delourme Houdé* correspondent mieux à la formule  $C_{20}H_{26}ON_2$ . D'après ces auteurs, l'ibogaïne est une base monoacide dont le spectre d'absorption et les réactions colorées font supposer la présence d'un noyau indole. La méthode de *Zeisel* indique la présence d'un groupe méthoxyle.

Nos résultats confirment la formule  $C_{20}H_{26}ON_2$ , la présence d'un groupe méthoxyle et l'absence d'un groupe N-méthyle. L'ibogaïne possède un hydrogène mobile dosé par la méthode de *Zerewitinoff*. Elle ne réagit cependant pas avec l'anhydride acétique à 100°. L'oxydation par l'acide chromique d'après la méthode de *Kuhn-Roth* permet d'obtenir 0,73 mol. d'acide acétique, ce qui indique la présence d'un groupe  $C—CH_3$ .

Le spectre d'absorption IR. montre la présence des bandes caractéristiques du groupe NH ou OH ainsi que du cycle benzénique. Il n'y a pas de groupe carbonyle ou  $C=N$ . Les bandes du cycle benzénique dans la région de 11,8—12,6  $\mu$  indiquent qu'il s'agit d'un dérivé 1,2,4-substitué. Le spectre d'absorption UV. est très voisin de celui du diméthyl-2,3-indole, du N-éthyl-tétrahydro-1,2,3,4-carbazole<sup>1)</sup> ou du méthoxy-5-indole.

<sup>1)</sup> Bl. [5] 9, 620 (1942); C. r. 229, 1359 (1949).

<sup>2)</sup> Etude de l'Iboga, Thèse doctorat pharmacie, Paris 1944.