

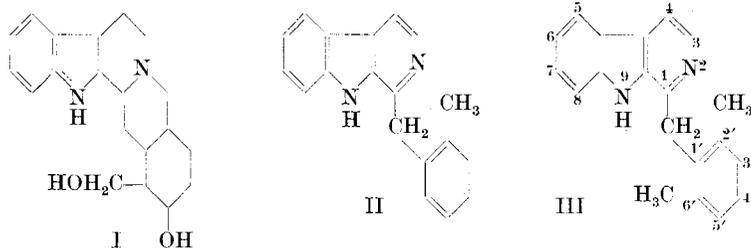
III. Dehydrierung von Yohimbylalkohol mit Selen und Palladium-Kohle

von P. Karrer, R. Schwyzer, A. Flam und R. Saemann.

(13. III. 52.)

Im Hinblick auf Versuche, die mit der Konstitutionsaufklärung des Corynantheins in Beziehung standen, haben wir die Dehydrierung des Yohimbylalkohols¹⁾ (I) mit Selen und mit Palladium untersucht. Bei der Dehydrierung mit Selen wurden dieselben Bedingungen eingehalten wie bei der Dehydrierung des Yohimbins²⁾. Die Dehydrierung mit Palladium, das auf Kohle niedergeschlagen war, haben wir bei 290° in Stickstoff vorgenommen.

Die Dehydrierung mittels Selen führte zu einem Gemisch von wenig Yobyrin (II) und einer grösseren Menge Methylyobyrin (III) (1-(2',6'-Dimethyl-benzyl)-9-pyrid-[3,4-b]-indol), diejenige mit Palladium unter den angewandten Bedingungen (290°) nur zu Yobyrin. Daraus geht hervor, dass die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe, je nach den Reaktionsbedingungen, in eine Methylgruppe umgewandelt oder abgespalten werden kann. Die Verhältnisse liegen hier also analog wie beim Dihydro-corynanthein bzw. seinen Abbauprodukten (vgl. vorstehende Abhandlung).



Methylyobyrin schmilzt etwas höher als Yobyrin (ersteres 217—219°, letzteres 206—208°. Mischung: Depression). Im übrigen sind die beiden Verbindungen sehr ähnlich.

Experimenteller Teil.

Nach der Dehydrierung von 13 g Yohimbylalkohol (kristallisiert) mit Selen in der üblichen Weise wurde das Reaktionsprodukt im Soxhlet-Apparat 15 Std. mit reinem Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt (80 cm³) wurde an eine Säule von Aluminiumoxyd nach Brockmann (5 × 30 cm; Aktivität 1) nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Man fing Fraktionen von je 100 cm³ auf.

¹⁾ A. Chatterjee & P. Karrer, *Helv.* **33**, 802 (1950).

²⁾ F. Mendlik & J. P. Wibaut, *R.* **48**, 191 (1929); **50**, 91 (1931); J. P. Wibaut & A. J. P. van Gestel, *R.* **54**, 85 (1935); G. Barger & C. Scholz, *Helv.* **16**, 1343 (1933).

- Fraktionen: 1—3 rot, ca. 10 g dunkelbraunes, selenhaltiges Öl.
 4 orange: Öl mit wenigen Kristallen (identisch mit Substanz aus Fraktionen 5—10).
 5—10 gelb: aus Benzol scheiden sich 1,8 g derbe Kristalle ab.
 11—13 hellgelb: aus Benzol scheidet sich ein Kristallgemisch ab.
 14—25 hellgelb: aus Benzol 0,16 g watteähnliche Kristallnadeln.
 25—30 nil.

Mit Äther-Methanol lassen sich aus der Säule nur Spuren eines dunkelgefärbten Öles eluieren.

Die Kristalle aus den Fraktionen 14—25 hat man aus Benzol und darnach aus Alkohol umkristallisiert. Sie erwiesen sich nach Smp., Misch-Smp. und Spektren mit Yobyryn identisch. Smp. (Mikro-Kofler-Block, unkorrt.) 206—208°, Yobyryn: 206—208°; Ausbeute 0,16 g.

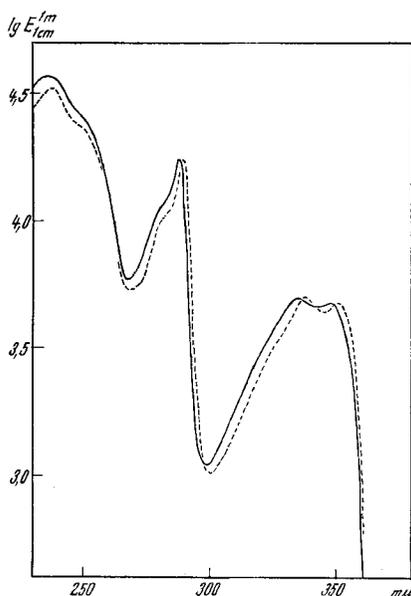


Fig. 1.

- Methyl-yobyryn in Alkohol ($c = 7,7 \cdot 10^{-5}$ -m.) (1-(2',6'-Dimethylbenzyl)-9-pyrid-[3,4-b]-indol).
 - - - - Yobyryn in Alkohol ($c = 8,8 \cdot 10^{-5}$ -m.).

Durch Kristallisation der Fraktionen 5—10 aus Benzol und darnach aus Alkohol erhielt man 1,7 g derbe Kristalltafeln, welche bei 217—219° schmelzen (Kofler-Block, unkorrt.). Das Spektrum dieser Substanz in Alkohol zeigt gegenüber Yobyryn eine unbedeutende Verschiebung der Maxima nach kürzeren Wellen, ist sonst aber weitgehend gleich wie letzteres. Wie Yobyryn besitzt die alkoholische Lösung der Substanz nach Zusatz einer Spur HCl eine intensive hellblaue Fluoreszenz. Die Verbindung wurde 2 Std. bei 100—110°/0,01 mm getrocknet.

$C_{20}H_{18}N_2$	Ber. C 83,88	H 6,34	N 9,78 %
(286,42)	Gef. „ 84,20	„ 6,38	„ 9,99 %

Die Substanz ist Methyl-yobyryn (1-(2',6'-Dimethylbenzyl)-9-pyrid-[3,4-b]-indol).

Die Dehydrierung des Yohimbylalkohols mittels 8-proz. Palladium-Tierkohle (von der Darstellung her HCl-haltig) wurde durch Erhitzen von Portionen von 200 mg Yohimbylalkohol mit je 400 mg des Palladium-Katalysators während einer Stunde auf 290° im Stickstoffstrom durchgeführt. Hierauf haben wir die erhitzte Masse mit Methanol extrahiert, das Lösungsmittel verdampft, den Rückstand in Wasser aufgenommen, die Base durch Zusatz von Ammoniak gefällt und hierauf mehrmals umkristallisiert. Dieses Dehydrierungsprodukt erwies sich identisch mit Yobyryn: Smp. 206–208°, Misch-Smp. mit Yobyryn ohne Depression.

Zusammenfassung.

Durch Dehydrierung von Yohimbylalkohol mit Selen wurden Yobyryn und Methylyobyryn gebildet. Die Dehydrierung des Yohimbylalkohols mittels Palladium-Tierkohle-Katalysator bei 290° ergab Yobyryn.

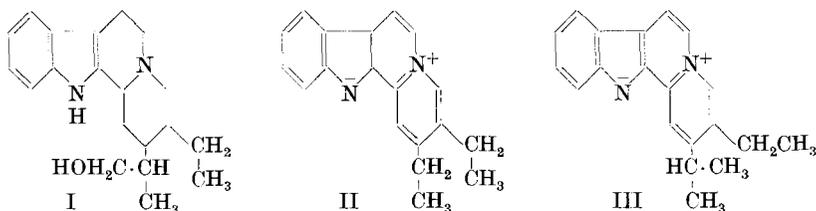
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

112. Dehydrierung von Desmethoxy-tetrahydro-corynanthein-alkohol mit Palladium-Kohle

von R. Schwyzer.

(13. III. 52.)

Während Desmethoxy-tetrahydro-corynanthein-alkohol¹⁾ (I) durch Selen zu Alstyrin oder einer Mischung von Alstyrin und dessen Methylhomologen dehydriert wurde¹⁾, bildete sich bei der Dehydrierung derselben Substanz mit Palladium-Kohle eine gelbe Verbindung, die im Absorptionsspektrum mit Sempervirin übereinstimmt. Sie besitzt daher Formel II oder (weniger wahrscheinlich) III, zwischen denen die Analyse nicht sicher zu entscheiden erlaubt.



Damit eröffnet sich ein Weg, um Alkaloide vom Yohimbin-Typus in solche vom Sempervirin-Typus zu verwandeln.

Bei den Partialsynthesen der Tetradehydro-yohimboasäure und des Tetradehydro-yohimbins²⁾ aus Yohimbin mittels Bleitetraacetat

¹⁾ Vgl. eine vorstehende Abhandlung.

²⁾ G. Hahn, E. Kappes & H. Ludewig, B. 67, 686 (1934); H. Schwarz, Exper. 6, 330 (1950).