

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.

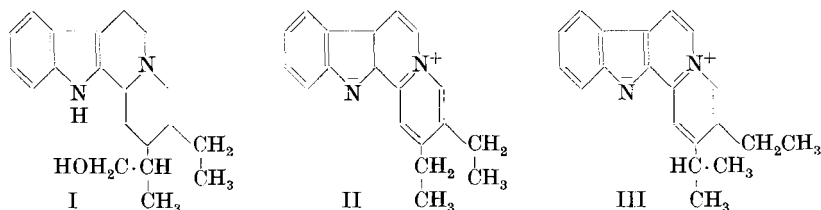
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

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

von R. Schwyzer.

(13. III. 52.)

Während Desmethoxy-tetrahydro-corynanthein-alkohol<sup>1)</sup> (I) durch Selen zu Alstyrin oder einer Mischung von Alstyrin und dessen Methylhomologen dehydriert wurde<sup>1)</sup>, 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-yohimbins<sup>2)</sup> aus Yohimbin mittels Bleitetraacetat

<sup>1)</sup> Vgl. eine vorstehende Abhandlung.

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

als Dehydrierungsmittel sind Übergänge von der „Yohimbingruppe“ in die um 4 Wasserstoffatome ärmere „Alstoningruppe“ bereits ausgeführt worden.

Die neue, gelbe Base, die wir Flavocorynanthyrin nennen wollen, kristallisiert mit 1 Mol  $H_2O$ , das auch beim Trocknen im Hochvakuum bei  $130^\circ$  nur teilweise entweicht. Sie schliesst sich in dieser Eigenschaft an das Verhalten analoger Verbindungen (z. B. N-Methyl-yobyrin<sup>1)</sup>) an. Die Frage bleibt offen, in welcher Weise diese Wassermolekel in der Verbindung gebunden ist.

Herrn Prof. Dr. P. Karrer möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für seine Förderung sowie für sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen.

### Experimenteller Teil.

Darstellung des Katalysators: 5 g mit Salzsäure und Wasser gewaschene Tierkohle wurden in der Auflösung von 0,5 g Palladiumchlorür in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt und das Gemisch bis zur vollständigen Reduktion mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Absaugen des Katalysators und Waschen mit Wasser wurde er im Exsikkator getrocknet.

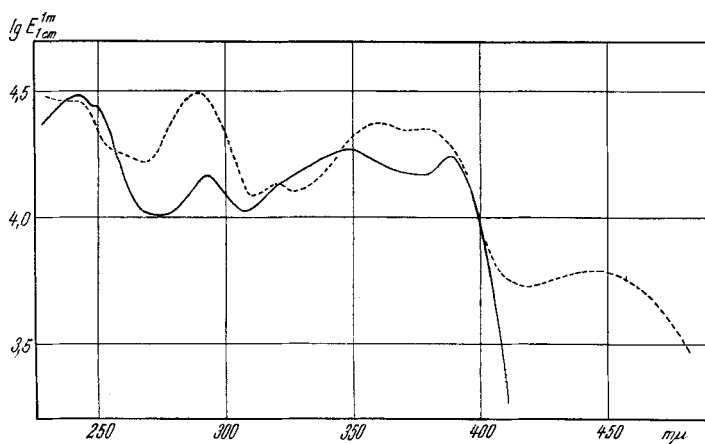


Fig. 1.

UV.-Absorptionsspektrum des Flavocorynanthyrins.

— in Äthylalkohol      - - - - - in 0,001-n. alkoholischer KOH.

100 mg Desmethoxy-tetrahydro-corynanthein-alkohol wurden mit 200 mg saurer, 5-proz. Palladium-Kohle fein verrieben und auf  $280\text{--}300^\circ$  erhitzt. Nachdem sich nach etwa  $\frac{1}{2}$  Std. das Volumen der entstandenen Gase nicht mehr vergrösserte, liess man erkalten und extrahierte das Reaktionsgemisch wiederholt mit Methanol. Die stark gelb gefärbten, grünlich fluoreszierenden Extrakte hinterliessen beim Verdampfen 90 mg feste Substanz. Diese (ein Salz) wurde in wenig Wasser gelöst, die intensiv gelb gefärbten Basen wurden mit Ammoniak freigesetzt und abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser erhielt man 20 mg gelbe, mikroskopisch kleine, rechteckige

<sup>1)</sup> P. Karrer & P. Waser, Helv. **32**, 409 (1949), H. Schwarz & E. Schlittler, Helv. **34**, 641 (1951).

Plättchen, welche konstant bei 110–112° schmolzen. Trocknen 2 Std. bei 80–90°/0,01 mm.

|                         |              |          |                     |               |
|-------------------------|--------------|----------|---------------------|---------------|
| $C_{20}H_{20}N_2, H_2O$ | Ber. C 78,4  | H 7,22%  | Gef. C 78,22; 77,85 | H 7,01; 7,11% |
| $C_{19}H_{18}N_2, H_2O$ | Ber. .. 78,1 | .. 6,85% |                     |               |

Nach dem Trocknen bei 130°/0,01 mm ergab die Analyse

|                   |              |          |              |         |
|-------------------|--------------|----------|--------------|---------|
| $C_{20}H_{20}N_2$ | Ber. C 83,3  | H 6,95%  | Gef. C 82,24 | H 7,08% |
| $C_{19}H_{18}N_2$ | Ber. .. 83,2 | .. 6,58% |              |         |

Es gelang nicht, die Substanz aus wasserfreien Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform) nach dem Trocknen kristallisiert zu erhalten; erst nach Zusatz von Wasser kristallisierte sie wieder.

Möglicherweise ist bei der hohen Dehydrierungstemperatur die Oxymethylgruppe des Desmethoxy-tetrahydro-corynanthein-alkohols als Formaldehyd abgespalten worden.

Das Spektrum in neutraler und in alkalischer alkoholischer Lösung (vgl. Fig. 1) ist identisch mit demjenigen des Sempervirins<sup>1</sup>). Die Substanz besitzt also ein gleiches chromophores System.

### Zusammenfassung.

Es gelang, mittels eines speziellen, sauren Palladium-Kohle-Katalysators Tetrahydro-desmethoxy-corynanthein-alkohol (I) in eine Verbindung II (evtl. III) mit dem Chromophor des Sempervirins überzuführen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 113. Zur Charakterisierung fraktionierter Polyvinylalkohole

von K. Dialer, K. Vogler und F. Patat.

(13. III. 52.)

### Einleitung.

Die hochpolymere Substanz des biologischen Stoffwechsels ist in einem steten Auf- und Abbau begriffen. Dank den vielfältigen Fermentsystemen ist der Organismus in der Lage, die für seinen aktuellen Bedarf günstigsten Molekeldimensionen seiner körpereigenen Makromolekeln selbst zu erzeugen. Führen wir dem Organismus hingegen synthetische Hochpolymere zu, für die das abbauende Fermentsystem fehlt, z.B. Vinylpolymere, so können diese Substanzen allein auf Grund ihrer Grösse erhebliche Fremdkörperwirkungen hervorrufen. Das Studium gerade dieser Fremdkörperwirkungen erlaubt aber, die Abhängigkeit der biologischen Wirksamkeit von der Form und Grösse von Makromolekeln zu deuten.

Im folgenden sollen die präparativen und physikalisch-chemischen Unterlagen zur Darstellung und Kennzeichnung von Poly-

<sup>1</sup>) V. Prelog, Helv. 31, 588 (1948).