

und zweiten Teil hat man getrennt aufbewahrt, während die Substanz des dritten bis achten Teiles wieder auf die mit destilliertem Wasser alkalifrei gewaschene Kolonne aufgetragen wurde. Mit den jetzt erhaltenen Fraktionen wurde gleich verfahren. Das erste und zweite Zehntel wurde mit den vorher erhaltenen vereint, während man die Fraktionen 3—8 nochmals durch die Kolonne schickte, um hierauf wieder das erste und zweite Zehntel abzutrennen. Bei der Aufarbeitung ergab sich folgendes:

Die vereinigten ersten Teile wogen 510 mg. 5,06 mg nahmen 0,31 ml H_2 auf (720 mm, 21°), Doppelbindungszahl 0,82.

Die vereinigten zweiten Teile wogen 570 mg. 3,46 mg nahmen 0,15 ml H_2 auf (720 mm, 20°), Doppelbindungszahl 0,59.

Diese beiden Teile zusammen enthielten somit rund $3/4$ des im Ausgangsmaterial enthaltenen Corynantheins.

Um zu reinem Corynanthein zu gelangen, wurden die 500 mg 82-proz. Corynanthein nochmals auf eine Kolonne von 18 cm Höhe und 2 cm Durchmesser aufgetragen und mit 1/50-proz. ammoniakalischem Alkohol eluiert. Fließgeschwindigkeit 0,5 ml/Min. Die erhaltenen Fraktionen wurden in 5 gleiche Teile geteilt und ergaben folgende Resultate:

1. Fünftel: 75 mg Doppelbindungszahl 1,00 [3,03 mg, H_2 : 0,223 ml (720 mm, 19°)];
 2. Fünftel: 100 mg Doppelbindungszahl 1,00 [4,66 mg, H_2 : 0,345 ml (719 mm, 20°)];
 3. Fünftel: 130 mg Doppelbindungszahl 0,87 [3,96 mg, H_2 : 0,255 ml (719 mm, 19°)];
 4. Fünftel: 105 mg Doppelbindungszahl 0,67 [4,59 mg, H_2 : 0,23 ml (717 mm, 21°)];
 5. Fünftel: 80 mg Doppelbindungszahl 0,50 [4,75 mg, H_2 : 0,18 ml (718 mm, 20°)].
- Der Smp. des reinen Corynantheins liegt bei 164° (korr.)

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Trennung von Corynanthein und Dihydro-corynanthein beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

98. Über die Konstitution des Verbenalins

von M. Cohn, E. Vis und P. Karrer.

(11. III. 54.)

Im Jahre 1946 wurde aus unserem Institut eine Arbeit über Verbenalin, das Glucosid aus *Verbena officinalis*, veröffentlicht¹⁾. Dieselbe Abhandlung enthält eine Zusammenfassung älterer, von anderen Autoren stammenden Beobachtungen über diesen Stoff. Die wesentlichsten Ergebnisse unserer eigenen damaligen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Verbenalin $C_{17}H_{24}O_{10}$ lässt sich durch Emulsin zum Aglucon $C_{11}H_{14}O_5$, dem Verbenalol aufspalten.

2. Bei der katalytischen Reduktion des Verbenalins mit Raney-Nickel unter Druck bildet sich Tetrahydro-verbenalin $C_{17}H_{28}O_{10}$ und als Nebenprodukt das zuckerfreie Desoxy-verbanol $C_{10}H_{16}O_3$.

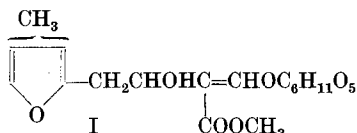
¹⁾ P. Karrer & H. Salomon, Helv. 29, 1544 (1946).

3. Die enzymatische Spaltung des Tetrahydroverbenalins ergibt das Aglucon Tetrahydro-verbenalol $C_{11}H_{18}O_5$; aus Verbenalol erhält man durch Druckhydrierung (*Raney-Nickel*) Norverbanol $C_{10}H_{16}O_4$.

4. Tetrahydro-verbenalol enthält eine Lactongruppe; 1 OCH_3 und 2 Hydroxyle; im Norverbanol lassen sich 1 Lactongruppe und 2 OH-Gruppen nachweisen; im Desoxyverbanol kommt 1 Lacton- und 1 OH-Gruppe vor.

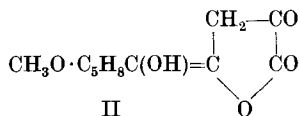
5. Verbenalin und Verbenalol besitzen 1 Kohlenstoffdoppelbindung sowie nach den Feststellungen von *W. Hoffmann*¹⁾ eine Keto-Gruppe (Bildung eines p-Bromphenylhydrazons und eines Phenylhydrazons aus Tetracetyl-verbenalin).

Erst einige Jahre später erhielten wir Kenntnis von einer im Kriegsjahr 1942 in Japan publizierten Abhandlung, in welcher *J. Asano, Y. Ueno & Y. Tamaki*²⁾ mitteilten, dass sie durch Oxydation von Verbenalol Methylbernsteinsäure erhielten, und dass die Methoxylgruppe der genannten Substanz durch Barytwasser verseift wird, woraus sie den Schluss ableiteten, dass im Verbenalin eine Methylester- und nicht eine Methoxylgruppe enthalten ist. Sie schlugen für das Verbena-glucosid Formel I vor, diejenige eines Furanderivates:



Die Beobachtung der japanischen Forscher, dass der Abbau des Verbenalols mit $KMnO_4$ zu Methylbernsteinsäure führt, können wir bestätigen. Wir haben ausserdem festgestellt, dass auch Tetrahydro-verbenalol und Desoxy-verbanol dieselbe Dicarbonsäure beim Permanganatabbau liefern. Dagegen trifft es nicht zu, dass unter den von *Asano, Ueno & Tamaki* beschriebenen Versuchsbedingungen die Methoxylgruppe des Verbenalols bzw. Verbenalins verseift wird; sie bleibt auch bei Anwendung eines Überschusses an $Ba(OH)_2$ erhalten, so dass die Annahme einer Methylestergruppe dahinfällt.

Eine weitere Formel für Verbenalol (II) stammt von *A. Chatterjee & L. M. Parks*³⁾. Das von diesen Autoren isolierte Tetrahydro-verbenalin scheint unrein gewesen zu sein, da es – im Gegensatz zur reinen Verbindung⁴⁾ – eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion ergab. Auch ihr „Tetrahydro-verbenalin“ besass nicht den für diese Substanz charakteristischen Smp.



¹⁾ *W. Hoffmann*, Arch. Pharm. **281**, 269 (1943).

²⁾ *J. Pharm. Soc. Japan* **62**, 7 (1942).

³⁾ *Am. Soc.* **71**, 2249 (1949).

⁴⁾ *Helv.* **29**, 1544 (1946).

Unsere neuen Versuchsergebnisse, die schliesslich zur Aufklärung der Struktur des Verbenalins führten, lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

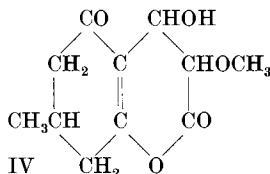
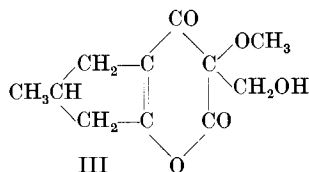
6. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung im Verbenalin brachte die Herstellung eines kristallisierten Epoxyds des Tetracetyl-verbenaalins durch Oxydation des letzteren mit Benzopersäure¹⁾. Dieses Epoxyd $C_{25}H_{32}O_{15}$ lässt sich mittels Essigsäureanhydrid zu einem Hexacetyl-dioxyverbenalin $C_{29}H_{38}O_{18}$ (Smp. 152–153°) aufspalten.

7. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen von 2 OH-Gruppen im Norverbanol wurde durch die Darstellung eines Dibenzoyl-norverbanols $C_{24}H_{24}O_6$ und Di-p-nitrobenzoyl-norverbanols $C_{24}H_{22}O_{10}N_2$ geleistet²⁾.

8. Von besonderer Bedeutung war das Ergebnis des Abbaus des Verbenalins mittels Ozon: dabei erhielten wir, neben Oxal- und wenig Methylbernsteinsäure, β -Methylglutarsäure. Sie wurde in reiner, kristallisierter Form isoliert und durch ihren Rf-Wert im Chromatogramm sowie durch die Herstellung des (bisher nicht bekannt gewesenen) Dianilids weiter charakterisiert. Eine Verbenalinformel muss daher die Bildung von β -Methylglutarsäure beim Ozonabbau erklären können.

9. Das IR.-Spektrum des Verbenalols wies u. a. folgende charakteristische Banden auf: 1739 cm^{-1} , Bande eines δ -Lactonringes; 1678 cm^{-1} , Bande eines α, β -ungesättigten Ketons; 1639 cm^{-1} , Bande einer Kohlenstoffdoppelbindung, die mit einer Carbonylgruppe α, β -konjugiert ist, 3450 cm^{-1} , Bande der OH-Gruppe; 1429 cm^{-1} , vermutlich CH_2 in 5- oder 6-gliedrigem Ring neben einer Kohlenstoffdoppelbindung oder $C=O$. – Im Desoxy-verbanol-IR.-Spektrum sind nur noch die Banden des δ -Lactonringes und der OH-Gruppe nachzuweisen, dagegen fehlen erwartungsgemäss die Banden 1678 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} und 1429 cm^{-1} ³⁾.

Auf Grund der bisher geschilderten Versuchsergebnisse kämen noch folgende 4 Formulierungen für Verbenalol in Betracht, welche die erwähnten Beobachtungen erklären würden⁴⁾:

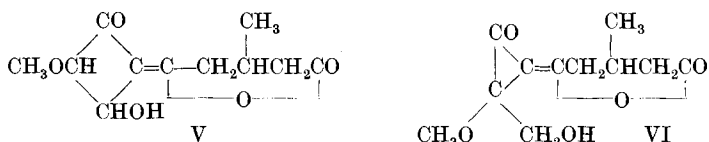


¹⁾ Dieser Versuch wurde von *E. Matter* ausgeführt.

²⁾ Diese Versuche wurden von *G. Etter* vorgenommen. Dissertation Zürich 1949.

³⁾ Die IR.-Aufnahmen und ihre Interpretation verdanken wir Hrn. Prof. *H. Günthard*, ETH, Zürich.

⁴⁾ In diesen Formeln ist auch berücksichtigt, dass die beiden OH-Gruppen im Tetrahydro-verbenalol nicht an benachbarten C-Atomen liegen können, da die Verbindung keine Perjodsäure verbraucht (Helv. **29**, 1544 (1946)).



10. Formeln IV und V liessen sich leicht in folgender Weise widerlegen: Verbenalin und Verbenalol enthalten eine einzige C-Methylgruppe, Desoxy-verbanol dagegen deren zwei. Daher muss im Verbenalol die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$, im Verbenalin die Gruppe $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ enthalten sein, die bei der Druckhydrierung in $-\text{CH}_3$ übergeführt wird. Die beiden Formeln III und VI enthalten diese Struktureinheiten.

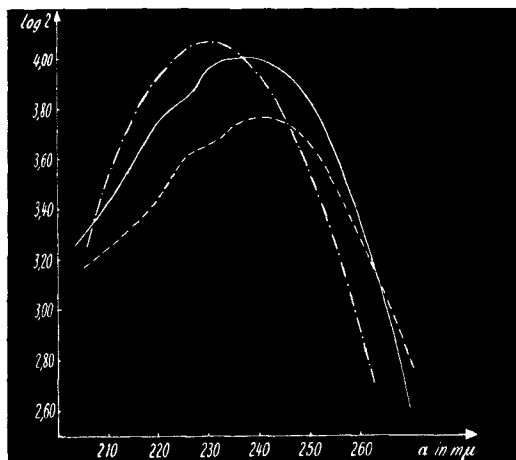


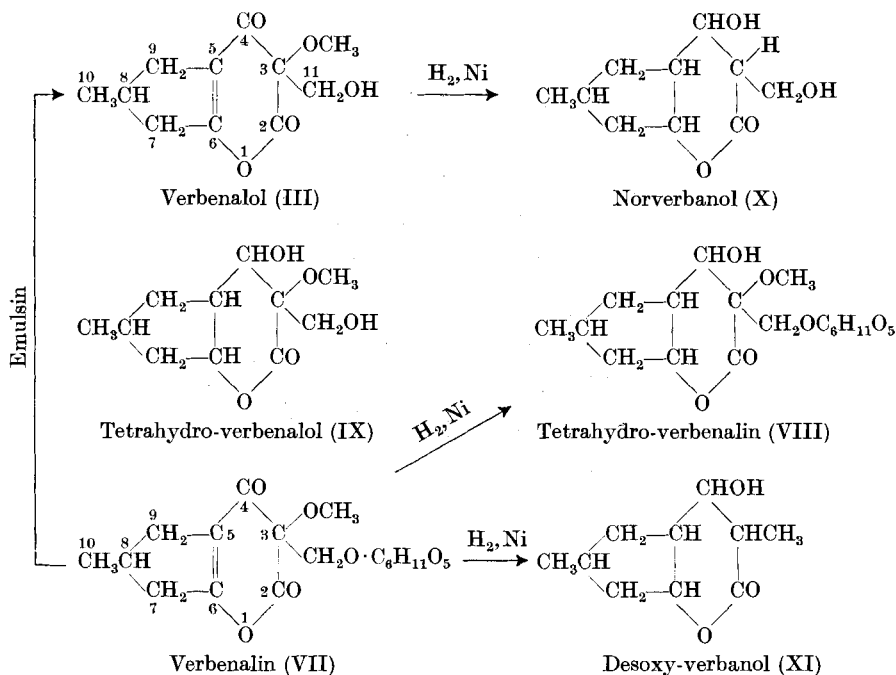
Fig. 1.
UV.-Spektra.

———— Verbenalin. - - - - Verbenalol.
- · - · - Tetracetylverbenalin-epoxyd.

Formel VI scheidet aber aus anderen Gründen aus: Cyclopropanon ist eine äusserst instabile Substanz, die bisher nur als Hydrat beobachtet wurde und sich schnell in Propionsäure umwandelt; durch den Anschluss einer semicyclischen Doppelbindung, wie dies Fig. VI darstellt, müsste die Beständigkeit des Ringes weiter vermindert werden. Verbenalin zeigt kein solches Verhalten und ist eine unbeschränkt haltbare Substanz. Für Verbenalol bleibt daher als wahrscheinlichste die Formel III übrig; sie ist nach der Isoprenregel aufgebaut.

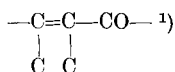
Die verschiedenen Umwandlungsprodukte des Verbenalins können nunmehr durch die folgenden Strukturbilder dargestellt werden (siehe Formelschema, S. 794).

Diese Formeln stehen mit den IR.-Spektren und den Abbauprodukten der Verbindungen in Übereinstimmung. Die Verbenalinformel VII lässt es auch verständlich erscheinen, dass wässrige Lösungen des Glucosids erst nach längerem Stehen mit FeCl_3 eine schwache violette Färbung zeigen: erst durch teilweise Hydrolyse des Lactonringes wird die für die Komplexsalzbildung geeignete Enolstruktur gebildet. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Verbenalol. Seine wässrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisen(III)-chlorid nicht gefärbt. Macht man aber die wässrige Verbenalollösung alkalisch, lässt 15 Min. stehen, so dass der Lactonring verseift wird, neutralisiert mit Salzsäure und setzt FeCl_3 hinzu, so tritt momentan die violette Färbung auf.



Aus Desoxy-verbanol (XI) haben wir einen kristallisierten Tolyester dargestellt.

Die UV.-Spektren des Verbenalins und Verbenalols weisen Maxima bei 236μ bzw. 241μ auf; diese Absorptionsmaxima entsprechen dem Chromophor



¹⁾ Vgl. z. B. R. B. Woodward, Am. Soc. **63**, 1123 (1941).

Fig. 2

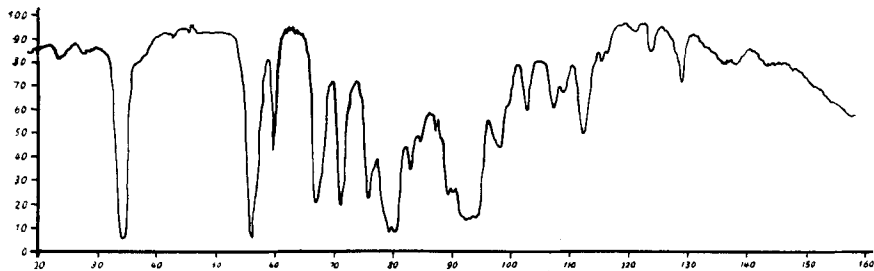


Fig 3

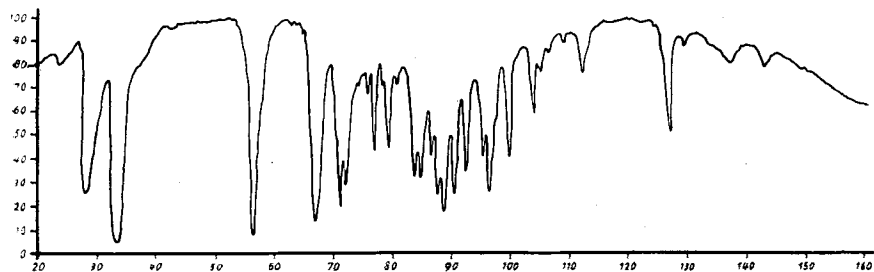


Fig. 4

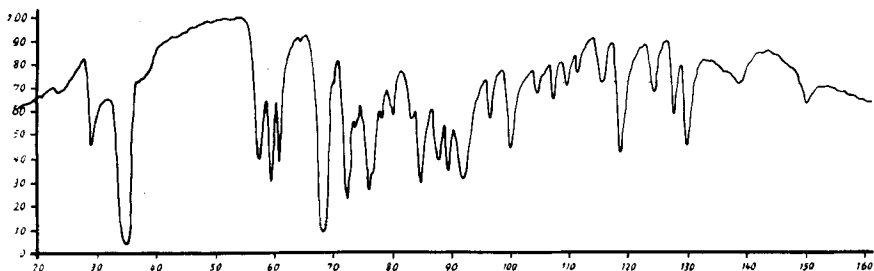
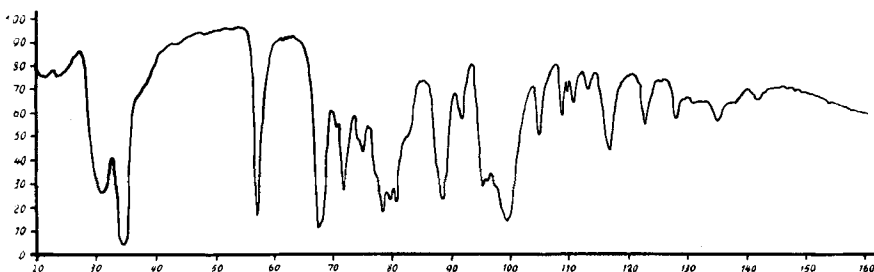


Fig. 5



IR.-Spektren in Nujol.

Fig. 2. Tetracetyl-verbenaalin. Fig. 3. Desoxy-verbanol. Fig. 4. Verbenalol.
Fig. 5. Tetrahydro-verbenaalol.

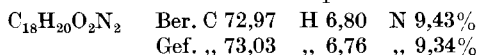
Experimenteller Teil.

Oxydation des Verbenalols mit Kaliumpermanganat. In einer Reihe von Vorversuchen haben wir festgestellt, dass Verbenalol bei der Oxydation mit KMnO_4 bei Zimmertemperatur 6 Äquivalente des Oxydationsmittels verbraucht, und dass dabei Methylbernsteinsäure entsteht. Hierauf wurden 3 g Verbenalol in wässriger Lösung mit etwas mehr als 6 Äquivalenten KMnO_4 versetzt und die Flüssigkeit während einigen Std. geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure und Zerstören des Braunsteins durch Zutropfen der eben notwendigen Menge von Perhydrol haben wir die Lösung mit Äther im Extraktor erschöpfend extrahiert. Aus dem Ätherrückstand liess sich durch chromatographische Reinigung an einer Papierpulver-Kolonnen Methylbernsteinsäure isolieren, welche nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol scharf bei 111° schmolz und mit einem authentischen Präparat von Methylbernsteinsäure keine Smp.-Depression ergab.

Ähnlich waren die Ergebnisse beim Abbau des Tetrahydro-verbenaols und Desoxy-verbenaols mit KMnO_4 , wobei ebenfalls Methylbernsteinsäure erhalten wurde.

Abbau des Tetracetyl-verbenaols mittels Ozon. 9 g Tetracetyl-verbenaol¹⁾ wurden in der eben notwendigen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und durch die Flüssigkeit ein 0,3% Ozon enthaltender Sauerstoffstrom geleitet. Die eingeleitete Gasmenge wurde so begrenzt, dass auf 1 Mol Tetracetyl-verbenaol 3 Mol Ozon fielen. Hierauf hat man das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, den Rückstand mit Wasser übergossen, etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und 2 Std. gekocht. Dann wurde das Wasser im Vakuum abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgekocht. Die ätherische Lösung haben wir mit einer kleinen Menge 5-proz. Natronlauge übergossen, diesen Extrakt mit Salzsäure angesäuert und erneut mit Äther extrahiert. Ein Papierchromatogramm zeigte, dass der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende, hellgelbe, ölige, von Kristallen durchsetzte Rückstand ein Gemisch von verschiedenen Säuren war. Die Kristalle wurden zunächst abgetrennt und aus Wasser umkristallisiert; sie erwiesen sich als Oxalsäure. Sie schmolzen in der zugeschlossenen Kapillare nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum bei 189° , sublimierten unter Atmosphärendruck bei 155° und gaben mit Oxalsäure keine Smp.-Depression. Das übrige Säuregemisch haben wir in einer Papierpulverkolonne mit einem Chloroform-Ameisensäure-Wasser-Aceton-Gemisch 25:4:1:8—9 als Lösungsmittel chromatographiert. Aus einzelnen der erhaltenen Fraktionen kristallisierte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels β -Methylglutarsäure aus. Sie schmolz nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 84° und gab mit authentischer β -Methylglutarsäure keine Smp.-Depression, wohl aber mit α -Methylglutarsäure. Die Rf-Werte der erhaltenen β -Methylglutarsäure und authentischer β -Methylglutarsäure erwiesen sich ebenfalls identisch (Lösungsmittelgemisch wie oben).

Zur weiteren Identifizierung der gewonnenen β -Methylglutarsäure haben wir das Dianilid hergestellt. Diese noch nicht beschriebene Substanz erhält man wie folgt: Die Säure wird mit einem Überschuss an Thionylchlorid in einem zugeschmolzenen Reagenzglas $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit 2 Äquivalenten Anilin versetzt, wobei sich sofort ein Niederschlag bildet. Man erwärmt das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit und lässt hierauf 30 Min. stehen. Der gebildete Niederschlag wird abgenutscht und mit Benzol gewaschen. Er besteht aus β -Methylglutarsäure-dianilid, vermischt mit etwas Anilinhydrochlorid. Um letzteres zu entfernen, wird der Niederschlag mit Wasser kurz aufgeköcht, das in Wasser unlösliche Dianilid abgenutscht, getrocknet und aus Alkohol-Äther-Gemisch umkristallisiert. Smp. $202-203^\circ$.



p-Toluolsulfosäureester des Desoxy-verbenaols. 310 mg Desoxy-verbenaol wurden in 1 ml Pyridin gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 573 mg Tosylchlorid in 3 ml Pyridin versetzt. Die Mischung blieb 24 Std. bei 0° und 18 Std. bei 16° stehen. Dann

¹⁾ Arch. Pharm. **281**, 269 (1943).

wurde sie auf 0° abgekühlt, mit einigen Tropfen Wasser versetzt und 30 Min. bei 0° stehengelassen. Darauf haben wir sie in 30 ml eiskalte, 3-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, wobei der Tosylester des Desoxy-verbanols kristallin ausfiel. Er wurde ausgewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausbeute 480 mg, d.h. 84,3% d.Th. Smp. 180° unter Zersetzung. $[\alpha]_D^{18} = +14,4^{\circ} (\pm 1^{\circ})$ (in Dioxan, $c = 2,365$ g/100 cm³).

C₁₇H₂₂O₅S Ber. C 60,33 H 6,55 S 9,47%
 Gef. „, 60,33 „, 6,49 „, 9,02%

(C)—CH₃-Bestimmungen von Verbenalin-Derivaten.

	Berechnet		Gefunden	
	für 1(C)CH ₃	2(C)CH ₃		
Verbenalol C ₁₁ H ₁₄ O ₅ (226,22)	6,65%		5,32	5,10%
Tetrahydro-verbenalin C ₁₇ H ₂₈ O ₁₀ (392,39)	3,83%		2,30%	
Desoxy-verbanol C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184,23) . . .	8,16%	16,32%	11,90	11,88%

Epoxy-tetracetyl-verbenalin. 4,89 g Tetracetyl-verbenalin wurden in 100 cm³ Benzol gelöst und mit einer Chloroformlösung von 1,37 g Benzopersäure versetzt. Die Reaktionslösung hat man bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei die Oxydation nach zwei Tagen beendet war. Bei der Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum blieb eine feste, farblose Masse zurück. Die darin enthaltene Benzoesäure wurde im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 70–80° zur Hauptsache wegsublimesiert und der Rückstand zu deren vollständigen Entfernung noch fünfmal mit je 300 cm³ Petroläther ausgekocht. Die zurückbleibende farblose Masse hat man in 40 cm³ abs. Alkohol gelöst, heiss filtriert, auf ca. die Hälfte eingengt und in den Eiskasten gestellt. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Epoxy-tetracetyl-verbenalin wurde 2 Std. im Vakuum bei 85° getrocknet. Nach zweimaligem Umlösen aus abs. Alkohol Smp. 146–148°. Ausbeute: 1,80 g.

C₂₅H₃₂O₁₅ (572,28) Ber. C 52,44 H 5,64% Gef. C 52,38 H 5,74%

Auf gleiche Weise wurden vier weitere Portionen Tetracetyl-verbenalin oxydiert, wobei das Epoxyd in unterschiedlicher Ausbeute erhalten wurde.

Hexacetyl-dioxy-verbenalin. 3,36 g gut getrocknetes Epoxy-tetracetyl-verbenalin wurden in 12 cm³ trockenem Pyridin gelöst. Nach der Zugabe von 12 cm³ frisch destilliertem Essigsäureanhydrid wurde die Lösung in einem verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur stehengelassen.

Die Reaktionslösung färbte sich nach einigen Std. gelb, nach zwei Tagen bräunlich und nach vier Tagen war sie tiefbraun. Nun wurde dieses Gemisch nochmals mit 12 cm³ trockenem Pyridin versetzt und nach weiterem vierstündigem Stehenlassen bei 20° auf 160 g Eis gegossen. Der fast farblose, flockige Niederschlag wurde scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Wir haben diese Substanz in abs. Alkohol unter Erwärmung gelöst, die heisse Lösung von kleinen Verunreinigungen filtriert und dann in den Eiskasten gestellt. Das Hexacetyl-dioxy-verbenalin kristallisierte in farblosen Nadeln, die nach dreimaligem Umlösen aus abs. Alkohol bei 152–153° schmolzen. Das Gemisch von Hexacetyl-dioxy-verbenalin und Epoxy-tetracetyl-verbenalin zeigte den stark erniedrigten Smp. von 134–138°. Ausbeute an Hexacetyl-dioxy-verbenalin 3,24 g.

C₂₉H₃₈O₁₈ (674,30) Ber. C 51,61 H 5,68% Gef. C 51,84 H 5,76%

Dibenzoyl-nor-verbanol. Wir lösten Nor-verbanol in abs. Pyridin, gaben vier Mole frisch destilliertes Benzoylchlorid zu und erwärmten 1 Std. bei einer Badtemperatur von 50–60°. Dann dampften wir das Pyridin im Vakuum ab und nahmen den Rückstand in abs. Alkohol auf. In der Kälte schieden sich glänzende, farblose Blättchen aus, deren Smp. 102–103° war.

C₂₄H₂₄O₆ (408,19) Ber. C 70,58 H 5,88% Gef. C 70,71 H 6,07%

Versuche, die Verbindung mit Chromtrioxyd in Eisessig abzubauen, verliefen negativ; das Ausgangsmaterial wurde fast quantitativ wieder zurückerhalten.

In analoger Weise stellten wir das entsprechende p-Nitrobenzoylderivat dar. Es ist aus einem Aceton-Petroläthergemisch leicht kristallisierbar, Smp. 148°.

$C_{24}H_{22}O_{10}N_2$ (498,20) Ber. C 57,83 H 4,41% Gef. C 57,77 H 4,39%

Zusammenfassung.

Aus Verbenalol, Tetrahydro-verbenalol und Desoxy-verbanol wurde durch Oxydation mittels $KMnO_4$ Methylbernsteinsäure erhalten. Der Abbau des Tetracetyl-verbenalins durch Ozon führte zu β -Methylglutarsäure (daneben Oxalsäure und Methylbernsteinsäure). Aus Desoxy-verbanol liess sich ein Mono-p-toluolsulfonsäureester herstellen; Norverbanol wurde in ein Dibenzoyl- und in ein Di-p-nitrobenzoylderivat übergeführt. Die Oxydation des Tetracetyl-verbenalins mittels Benzopersäure ergab ein Epoxy-Derivat. (C)– CH_3 -Bestimmungen bewiesen, dass Verbenalol und Tetrahydroverbenalin nur eine an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe enthalten, Desoxy-verbanol dagegen zwei.

Diese Versuchsergebnisse, zusammen mit den früher erhaltenen, erlauben die Aufstellung einer Konstitutionsformel für Verbenalin.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

99. Reaktionen mit ^{15}N .

XII. Mechanismus der Phenylazidbildung bei der Diazoreaktion

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(12. III. 54.)

1. Kürzlich haben wir mit Hilfe von ^{15}N gezeigt, dass aus Phenyl-diazoniumperbromid und Ammoniak ein Phenylazid mit definierter Anordnung der Stickstoffatome entsteht¹⁾. Damit war zugleich der Beweis für die lineare Struktur der Azidgruppe und die Zuverlässigkeit der benutzten Abbaumethoden gegeben. Die Feststellungen jener Arbeit bilden eine sichere Grundlage für die Deutung der Vorgänge bei der Entstehung des Phenylazids durch die „Diazoreaktion“, der wir uns jetzt zuwenden. Sie wurde erstmals von *Noelting & Michel* beschrieben²⁾ und gehört in die Klasse der nach *Griess* und *Sandmeyer* benannten Umsetzungen. Überraschenderweise hat sich ergeben, dass diese Diazoreaktion verwickelter verläuft, als man auf Grund der klassischen, ohne Isotope durchgeführten Versuche vermutet hätte.

¹⁾ *K. Clusius & H. Hürzeler*, *Helv.* **37**, 383 (1954).

²⁾ *E. Noelting & O. Michel*, *B.* **26**, 86 (1893).