

## Über Evonymus-Alkaloide, 1. Mitt.\*:

Zur Reindarstellung und Konstitution des Evonins,  
(aus *Evonymus europaea* L.)

Von

**M. Pailer** und **R. Libiseller**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 31. Dezember 1961)

Aus *Evonymus europaea* L. wurde das Hauptalkaloid rein isoliert und dafür der Name Evonin und als wahrscheinlichste Formel  $C_{36}H_{43-45}NO_{17}$  vorgeschlagen. Die Base, die Acetylreste und andere Estergruppen enthält, wurde mit  $LiAlH_4$  gespalten, wobei ein Diol  $C_{11}H_{17}NO_2$  und bei der alkalischen Verseifung die entsprechende Dicarbonsäure  $C_{11}H_{13}NO_4$  erhalten wurde. Auf die große Ähnlichkeit des Evonins mit Wilfordin und Wilforgin (aus *Tripterygium wilfordii* Hook) wird hingewiesen.

Die Pfaffenhütchen (auch Pfaffenkäppchen oder Spindelbaum), *Evonymus europaea* L. (Familie Celastraceae), sind in Mitteleuropa heimisch. Die an sonnigen Wald- und Wegrändern wachsenden Sträucher fallen im Herbst wegen ihrer leuchtend roten Früchte, von deren eigenartiger Form sich ihr Name ableitet, auf und sind allgemein bekannt.

Mit der Untersuchung der Pflanze, besonders in Hinsicht auf ihre pharmakologische Wirksamkeit und später auch mit dem Ziel zur Abtrennung von Inhaltsstoffen, hat man sich schon vielfach beschäftigt, und es sind darüber bereits eine Reihe von Arbeiten erschienen, über die ebenso wie über Untersuchungsergebnisse an der in Nordamerika beheimateten *Evonymus atropurpurea* (Jacq.) in der nachfolgend unter <sup>1</sup> zitierten Arbeit bis 1948 kurz referiert wurde. Hier sei nur erwähnt, daß nach übereinstimmenden Angaben verschiedene Teile der Pflanze hauptsäch-

\* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> A. Meyrat und T. Reichstein, *Pharmac. acta Helv.* **23**, 135 (1948).

lich purgative, emetische und diuretische Wirkung haben. Äußerlich soll *Evonymus europaea* L. als Emolliens, Resolvens und gegen Läuse verwendet worden sein.

In letzterer Zeit haben sich vor allem *T. Reichstein* und Mitarb. mit der Untersuchung der Inhaltsstoffe des Pfaffenhütchens beschäftigt, wobei das Hauptziel anfangs die Isolierung herzwirksamer Glykoside war. *A. Meyrat* und *T. Reichstein*<sup>1</sup> erhielten aus den Samen das herzwirksame Evonosid. *F. Šantavý* und *T. Reichstein*<sup>2</sup> konnten daneben auch geringe Mengen von Alkaloiden feststellen. *K. Doebel* und *T. Reichstein*<sup>3</sup> berichteten dann über die Isolierung von drei kristallisierten Alkaloiden, die sie mit A, B und C bezeichneten und die mit weiteren amorphen basischen Anteilen ca. 0,1% der trockenen Samen ausmachten. Sie schlugen als wahrscheinliche Formel für die Base A  $C_{27}H_{35}NO_{12}$  (ein Triacetat), für B  $C_{29}H_{37}NO_{13}$  (ein Tetraacetat) und für C  $C_{31}H_{39}NO_{14}$  (ein Pentaacetat) vor. Die Verbindungen A, B und Anteile der amorphen Base konnten durch Acetylierung in Base C übergeführt werden. Die pharmakologische Untersuchung der Alkaloide, über die *O. Krestjnová-Tělučilová* und *F. Šantavý*<sup>4</sup> berichteten, zeigte bei Ratten subcutan injiziert keinen physiologischen Effekt.

In Anlehnung an die Angaben von *T. Reichstein* und Mitarb. haben wir Samen von *Evonymus europaea* L. mit Petroläther und Äther extrahiert. Durch die Petrolätherextraktion sollte das in den Samen in reichlicher Menge vorhandene Fett entfernt werden. Wir konnten aber feststellen, daß im Gegensatz zu den Angaben der Schweizer Autoren, wahrscheinlich infolge der ausgiebigen Extraktion, ein großer Teil der Basen bereits mit dem Fett durch den Petroläther extrahiert wurde. Die Alkaloide wurden aus der Petrolätherlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. HCl abgetrennt. Nach der Extraktion mit Petroläther wurden die Samen mit Äther weiterbehandelt. Der eingeengte Ätherauszug ergab bei der Ausschüttelung mit verd. HCl nur mehr ganz kleine Mengen an Basen. Diese wurden mit den aus dem Petrolätherextrakt gewonnenen Alkaloiden vereinigt.

Zur weiteren Untersuchung verwendeten wir vielfach gereinigte und schließlich aus  $CHCl_3$  umgelöste Kristalle. Diese zeigten bei Zimmertemperatur luftgetrocknet einen Chlorgehalt von 12,5%. Bei mehrwöchigem Trocknen im Vacuum bei 100° waren ca. 5% Cl vorhanden und nach kurzem Erhitzen (ca. 15 Min.) auf 190° im Hochvakuum war immer noch ein Gehalt von einigen Zehntelprozent Chlor feststellbar:

<sup>1</sup> *F. Šantavý* und *T. Reichstein*, *Helv. chim. Acta* **31**, 1655 (1948).

<sup>2</sup> *K. Doebel* und *T. Reichstein*, *Helv. chim. Acta* **32**, 591 (1949).

<sup>3</sup> *O. Krestjnová-Tělučilová* und *F. Šantavý*, *Acta Univ. Palackianae Olomoucensis* **11**, 29 (1956); *Chem. Abstr.* **1958**, 11281i.

Das im Hochvakuum bei 190° getrocknete Produkt wurde analysiert, wobei die dem Chlorwert entsprechende Menge  $\text{CHCl}_3$  errechnet, in Abzug gebracht und der Rest auf 100% ergänzt wurde.

Ein Vergleich der Analysenwerte zeigt, daß wir annehmen dürfen, daß das von uns isolierte Produkt mit der von *K. Doebel* und *T. Reichstein* beschriebenen Base C identisch ist.

|   |           | C       | H      | N      | $\text{CH}_3\text{CO}$ |
|---|-----------|---------|--------|--------|------------------------|
| Base (von uns isoliert) . . . . .   | MG 630    | 56,97   | 5,79   | 2,07   | 33,20                  |
| Base C (von <i>Doebel</i> und <i>Reichstein</i><br>direkt isoliert) . . . . . |           | 57,17   | 5,93   | 1,94   |                        |
|   |           | { 57,85 | { 5,90 |        |                        |
| Durch Acetylierung von Base A erhalten  |           | { 57,14 | { 6,12 | 1,91   | 33,41                  |
|   |           |         |        | (1,83) |                        |
| Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_{14}$ . . . . .                 | MG 649,63 | 57,31   | 6,05   | 2,16   | 33,13                  |
| Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_{16}$ . . . . .                 | MG 733,70 | 57,29   | 5,91   | 1,91   | 29,33                  |

Aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  kristallisiert, hatte Base C Schmp. 164—168°;  $[\alpha]_{\text{D}}: + 8^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); Base von uns isoliert, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  kristallisiert, Schmp. 164—170°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17}: + 8^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ).

Für die Molgewichtsbestimmung wurde eine Probe, die durch Umlösen aus Äther-PÅ und Trocknen bei 190° im Hochvakuum erhalten worden war, verwendet.

Obwohl die Analysen gut auf die von *Doebel* und *Reichstein* näherungsweise vorgeschlagene Formel  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_{14}$  passen, erschienen uns weitere Beweise für die angenommene Formel notwendig. Erstens ließ sich der Schmelzpunkt für das  $\text{CHCl}_3$ -Addukt (aber ebenso auch für die anderen Kristallisate) wegen des Efflorierens und des dadurch bedingten großen Schmelzintervalls nicht als Reinheitskriterium verwenden. Zweitens kann die Acetylbestimmung, wie bereits von *Doebel* und *Reichstein* bemerkt wurde, wegen tiefgreifender Umlagerungen bei der sauren und alkalischen Verseifung nur mit Vorbehalt berücksichtigt werden. Drittens ist bei der Molgewichtsbestimmung nach *Rast* nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die Substanz nicht noch kleine Mengen Äther enthält, weil im analogen Falle beim Chloroformkristalliat auch noch Spuren  $\text{CHCl}_3$  in der Schmelze festgestellt werden konnten. Und schließlich zeigen die schönen Kristalle, die aus  $\text{CHCl}_3$  erhalten wurden, einen  $\text{CHCl}_3$ -Gehalt, welcher unter Zugrundelegung der angenommenen Formel keinem molaren Verhältnis Base: $\text{CHCl}_3$  entsprach. Tatsächlich konnte durch die röntgenkristallographische Untersuchung, die der eine von uns (*R. L.*) gemeinsam mit *A. Preisinger* durchgeführt hat und worüber in der nachfolgenden Arbeit<sup>5</sup> ausführlich berichtet wird, für die Alkaloid- $\text{CHCl}_3$ -Kristalle ein Molverhältnis Base: $\text{CHCl}_3 = 1:1$  gefordert werden. Aus dem Nichtübereinstimmen von Analyse und röntgenkristallographischer Untersuchung

<sup>5</sup> *R. Libiseller* und *A. Preisinger*, Mh. Chem. **93**, 417 (1962).

mußte man den Schluß ziehen, daß in der untersuchten Additionsverbindung die Alkaloidkomponente ein Gemisch darstellt.

Diese Ergebnisse veranlaßten eine weitere Reinigung der vorher beschriebenen basischen Substanz. Die geeignetste Methode war die Säulenchromatographie mit Kieselgel und die Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel G (Merck) und  $\text{CHCl}_3$ -Äthanol als Laufmittel zur Kontrolle. Die Sichtbarmachung der Basen erfolgte durch Besprühen mit *Dragendorffschem* Reagens, wobei diese als orangerote Flecke sichtbar wurden. Schon die Dünnschichtchromatographie des unmittlbar nach der Extraktion erhaltenen Basengemisches ergab eine Auftrennung in mindestens zwölf Alkaloide.

Beginnt man bei der Numerierung mit dem am schnellsten wandernden Alkaloid, so gibt das zweite den größten Farbleck. Unsere zur Analyse verwendete Base bestand hauptsächlich aus dem zweiten Alkaloid, doch war auch noch Verbindung 1, besonders 3 und auch 4 in geringer Menge nachweisbar.

Da *Doebel* und *Reichstein* ihre Basen A und B sowie amorphe basische Anteile in Base C überführen konnten, untersuchten wir die Acetylierung verschiedener Alkaloide, die wir durch Auftrennung der Rohbasen auf Dünnschichtplatten und Isolierung gewonnen hatten. Die Reaktionsprodukte wurden dünn-schichtchromatographisch überprüft und zugeordnet. Es blieben die Basen 1, 2 und 3 unverändert, die Basen 4, 5 und 7 konnten in Base 2 übergeführt werden und Base 6 ergab Base 1. Die Alkaloide 8, 9, 10 und die höheren ergaben ein komplexes chromatographisches Bild. Es scheint, daß diese Substanzen bei der Acetylierung in Verbindungen mit niederer Numerierung übergehen.

Wir haben uns nun bemüht, das in der Hauptmenge vorhandene Alkaloid Nummer 2 in größerer Menge rein darzustellen.

Durch Vorreinigung erhaltene Alkaloid-Aceton-Kristalle wurden, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, auf Kieselgelsäulen chromatographiert, der Durchlauf fraktionsweise aufgefangen und dünn-schichtchromatographisch auf die Zusammensetzung geprüft.

Kurvenmäßig läßt sich das Säulenchromatogramm näherungsweise, wie in Abb. 1 gezeigt wird, darstellen, wenn man auf die Ordinate die aus der Fleckengröße der Dünnschichtchromatogramme geschätzten Alkaloidmengen gegen die Fraktionen aufträgt.

Die dünn-schichtchromatographisch reinen Mittelfractionen wurden in gleicher Weise ein zweites Mal chromatographiert und davon wieder die Mittelfraktion verwendet, so daß schließlich aus 4,7 g Ausgangsprodukt 2,3 g reine Alkaloid- $\text{CHCl}_3$ -Additionsverbindung erhalten wurde.

Für das so erhaltene reine Alkaloid (bei der Dünnschichtchromatographie der Rohbasen mit Nummer 2 bezeichnet) schlagen wir den Namen *Evonin* vor.

Auf Grund der Analysen war die Aufstellung von drei Formeln möglich, von denen nur die Formeln  $C_{36}H_{43-45}NO_{17}$  (MG 761,71 bzw. 763,73) auf Grund des röntgenographisch ermittelten Molgewichtes (764,6) möglich sind.

Das Evonin erwies sich dünnschichtchromatographisch auch unter Verwendung anderer Laufmittel als einheitlich. Die Acetylbestimmung deutet auf fünf Acetylgruppen hin, doch muß dieser Befund wegen der starken Zersetzung im alkalischen Milieu mit Vorsicht bewertet werden. Im IR-Spektrum (KBr) deuten sehr starke Banden bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  und  $1225\text{ cm}^{-1}$  auf Estergruppen. Zwischen  $1500$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  liegen zwei Banden, von denen eine sicher einer oder mehreren C=C-Bindungen zugeordnet werden kann. Längere aliphatische unverzweigte Ketten und niedersubstituierte Benzolringe sind praktisch auszuschließen. Eine Bande bei  $3460\text{ cm}^{-1}$  spricht für OH- oder NH-Gruppen. Die Zerewitinoff-Bestimmung stimmt auf zwei aktive Wasserstoffe. Evonin läßt sich jedoch unter den gewählten Bedingungen nicht mehr weiteracetylieren. Im UV-Spektrum fällt ein Absorptionsmaximum bei  $267\text{ m}\mu$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) auf. Eine Diskussion des sehr komplexen NMR-Spektrums finden wir im derzeitigen Stadium der Untersuchungen noch verfrüht.

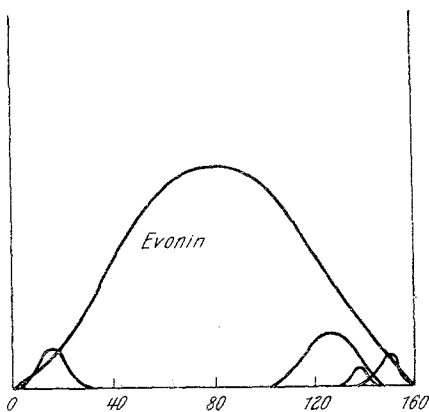


Abb. 1

Bei der sauren Verseifung des Evonins konnte Formaldehyd nach der Methode von *E. Eegriue*<sup>6</sup> sowie *Pavolini* und *Malatesta*<sup>7</sup> mit Chromotropsäure nachgewiesen werden. Den Formaldehyd konnten wir auch als Methylal bei der Druckumesterung des Evonins mit p-Toluolsulfosäure in Methanol neben Essigester gaschromatographisch feststellen. Daraus möchten wir aber ohne weitere Beweise nicht den Schluß auf das Vorhandensein einer Methylendioxygruppe ziehen.

Wie bereits vorher erwähnt, treten bei alkalischer und saurer Verseifung des Evonins tiefgreifende Zersetzungen auf. Ohne nähere Kenntnis des Aufbaues des Alkaloides wäre es bei solchen Spaltungen schwierig, Artefakte von Bruchstücken, welche ohne Umlagerungen gebildet werden, zu unterscheiden. Wir verzichteten daher zunächst auf eine Untersuchung

<sup>6</sup> *E. Eegriue*, Z. anal. Chem. **110**, 22 (1937).

<sup>7</sup> *T. Pavolini* und *A. Malatesta*, Ann. Chim. applic. **37**, 495 (1947).

der Verseifungsprodukte und verwendeten als schonende Methode die Esterspaltung mit  $\text{LiAlH}_4$ .

Nach Behandlung des Evonins mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther wurden dünn-schichtchromatographisch unter Verwendung von  $\text{CHCl}_3$ :Äthanol 100:8 als Laufmittel mindestens zehn basische Komponenten beobachtet; die mit Hilfe des *Dragendorffs*chen Reagenses sowie durch Verkohlen der Platten sichtbar gemacht wurden. Den größten Fleck bildet eine mittelschnell laufende Substanz, die mit dem Reagens nur langsam die Farb-reaktion gibt. Wir versuchten diese Verbindung in größerer Menge zu isolieren und zu reinigen. Dazu wurden 0,4 g reine Evonin- $\text{CHCl}_3$ -Additionsverbindung reduziert und die basischen Spaltstücke auf Dünnschicht-platten getrennt. Aus der Hauptzone wurden 18 mg eines farblosen Öles vom Kp.<sub>0,05</sub>: 110° extrahiert. Es handelt sich um einen Alkohol, den wir im folgenden mit (Z) bezeichnen.

Die UV-Absorptionen von (Z) und von Evonin waren sehr ähnlich. Beide zeigen ein Maximum bei 264 m $\mu$  bzw. 267 m $\mu$ . Es ist also der Chromophor des Evonins bei der Reduktion in dieser Substanz erhalten geblieben. Viele Verbindungen mit Pyridinkern absorbieren ebenfalls in diesem Bereich<sup>8</sup>. Das IR-Spektrum ergab als einzigen Hinweis das Vorliegen von OH-Gruppen durch starke Absorptionsbanden bei 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Zur weiteren Reinigung und Charakterisierung des Reduktionsproduktes wurde die Darstellung eines festen Derivates versucht. Das Acetyl- und das p-Nitrobenzoylderivat waren Öle und daher nicht geeignet. Das von *E. Hecker*<sup>9</sup> als Reagens auf empfindliche Alkohole eingeführte 4'-Nitro-azobenzolcarbonsäurechlorid (NABS-Chlorid) schien uns wegen der beschriebenen Eigenschaften für unsere Zwecke sehr brauchbar. Der NABS-Ester unseres Abbauproduktes ließ sich dünn-schichtchromatographisch von Verunreinigungen trennen. Man erhielt ein mikrokristallines, orangefarbenes Pulver, das ein Zersetzungsintervall von 120—150° hatte.

Bei der Darstellung größerer Mengen dieses Abbaualkohols (Z), unter gleichzeitiger Schonung unserer Bestände an reinem Evonin, machten wir von der Beobachtung Gebrauch, daß die Dünnschichtchromatogramme der basischen Produkte nach der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des Rohbasengemisches und des reinen Evonins fast gleich aussahen. Dieses Ergebnis und die Acetylierung deutet darauf hin, daß in den meisten Evonymus-Alkaloiden die N-hältige Komponente sehr ähnlich sein dürfte.

Wir reduzierten, wie oben beschrieben, 10 g Basengemisch, das bei der Alkaloidgewinnung zuerst anfällt, und trennten die dem Alkohol (Z) entsprechende Fraktion dünn-schichtchromatographisch ab. Zum Unterschied von dem aus reinem Evonin gewonnenen Alkohol (Z) bezeichnen

<sup>8</sup> Z. B. Catalog of Ultraviolet Spectral Data, American Petroleum Institut, Research Project 44 (1957).

<sup>9</sup> *E. Hecker*, Chem. Ber. **88**, 1666 (1955).

wir die aus dem Rohbasengemisch gewonnene Substanz mit ( $Z_r$ ). Ein Teil von ( $Z_r$ ) wurde zum NABS-Ester umgesetzt. Bei der dünn-schichtchromatographischen Reinigung konnten wir jedoch neben dem NABS-Ester, welcher dem Alkohol ( $Z$ ) entspricht (Zersetzung zwischen 120 und 150°), auch noch einen anderen NABS-Ester (Schmp. 116°) isolieren. Der eine NABS-Ester (120 bis 150°), welcher aus ( $Z_r$ ) gewonnen wurde, war im  $R_F$ -Wert und im Schmelzverhalten identisch mit dem aus ( $Z$ ) gewonnenen NABS-Produkt.

Die Analyse des NABS-Esters paßte auf die Formel  $C_{37}H_{31}N_7O_8$ . Unter der Annahme, daß es sich um einen Diester handelt, was wir im Verlauf der späteren Untersuchungen auch beweisen konnten, errechnet sich für den zugrunde liegenden Alkohol ( $Z$ ) die Formel  $C_{11}H_{17}NO_2$  ( $C_{37}H_{31}N_7O_8 + 2 H_2O = C_{11}H_{17}NO_2 + 2 C_{13}H_9N_3O_4$ ).

Für den zweiten NABS-Ester (Schmp. 116°), der aus dem Alkohol ( $Z_r$ ) als Nebenprodukt erhalten wurde, stimmt die Analyse auf die Formel  $C_{27}H_{28}N_4O_5$ . Es handelt sich danach um ein Monoacylderivat, und es ergibt sich für die zugrunde liegende Abbauverbindung die Formel  $C_{14}H_{21}NO_2$ . Da diese Substanz aus reinem Evonin nicht erhalten wurde, müssen wir annehmen, daß sie aus einem Nebenalkaloid stammt. Sie wurde aus ihrem NABS-Derivat (Schmp. 116°) durch  $LiAlH_4$ -Reduktion wieder in Freiheit gesetzt. Dünn-schichtchromatographisch zeigte sie den gleichen  $R_F$ -Wert wie der Alkohol ( $Z$ ). Damit ist auch erklärt, daß dieses Produkt bei der Aufarbeitung nach der  $LiAlH_4$ -Spaltung des Rohbasengemisches von ( $Z$ ) nicht abgetrennt wurde.

Aus den bisherigen Ergebnissen geht also hervor, daß bei der  $LiAlH_4$ -Spaltung des Evonins ( $C_{36}H_{43-45}NO_{17}$ ) unter anderem ein Spaltstück  $C_{11}H_{15}N(OH)_2$  entsteht, das den für die UV-Absorption charakteristischen Chromophor des Evonins unverändert enthält, der mit einem Pyridinderivat vereinbar wäre. Die wässrige Lösung des Abbaualkoholes ( $Z$ ) ist laugenunempfindlich. Auf Grund dieser Beständigkeit von ( $Z$ ) hofften wir auch bei alkalischer Verseifung des Evonins ein analoges Bruchstück unversehrt neben Zersetzungsprodukten der laugenempfindlichen Evoninkomponente isolieren zu können. Im besonderen erwarteten wir, entweder den Alkohol ( $Z$ ) selbst oder die Verbindung zu finden, aus der bei der  $LiAlH_4$ -Reduktion ( $Z$ ) entsteht.

Verseift man die reine Evonin-Chloroform-Additionsverbindung mit wässriger NaOH am Wasserbad, so entsteht allmählich eine braunschwarze Lösung, aus der sich eine geringe Menge einer dunklen, festen Substanz abscheidet. Nach Ätherextraktion konnten wir dünn-schichtchromatographisch keinen Alkohol ( $Z$ ) finden. Säuert man die alkalische Lösung bis zu einem pH-Wert von 1 bis 2 an und extrahiert wieder gründlich mit Äther, geht ein Teil der dunklen Substanz in den Äther. Beim Vertreiben des getrockneten Äthers hinterbleibt ein schwarzes, nach

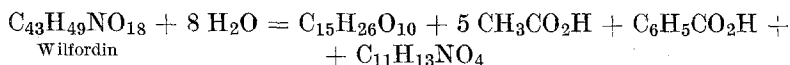
Essigsäure riechendes öliges Produkt. Daraus ließ sich nach Zugabe von Wasser eine dunkle amorphe Substanz abtrennen, und so wurde schließlich eine schwach saure, wässrige Lösung erhalten, aus der nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum ein brauner, zäher Schaum resultierte. Verestert man mit Diazomethan, so kann man nach Kugelrohrdestillation ein helles Öl gewinnen, das, auf Dünnschichtplatten mit Chloroform-Benzol entwickelt, neben Spuren von Verunreinigungen einen einheitlichen Fleck gibt, der mit *Dragendorffschem* Reagens durch eine orangefarbene Farbreaktion oder durch Verkohlung sichtbar wird.

Durch Verseifung von 600 mg Evonin-Aceton-Additionsverbindung konnten wir auf dem oben beschriebenen Wege 100 mg eines farblosen Öles, des Esters vom Sdp.<sub>0,05</sub>: 95 bis 100° (Luftbadtemp.) gewinnen.

Die Elementaranalyse und die Methoxylbestimmung des Esters paßten auf die Formel  $C_{11}H_{11}NO_2(OCH_3)_2$ . Es handelt sich also um den Dimethylester einer Dicarbonsäure  $C_{11}H_{13}NO_4$ , die wir Evoninsäure nennen wollen. Der Ester ist optisch aktiv und hat im UV ein Absorptionsmaximum bei 265 m $\mu$ . (Äthanol), sehr ähnlich wie Evonin und Alkohol (Z).

Sucht man in der Literatur nach ähnlichen Naturstoffen, so fällt besonders das Wilfordin und das Wilforgin auf.

Aus den Wurzeln von *Tripterygium wilfordii* Hook, einer in China beheimateten Pflanze, die, wie *Evonymus europaea* L., zur Familie Celastraceae gehört, ist von *Chou*, *Hsu* und *Hwang*<sup>10</sup> sowie von *Acree* und *Haller*<sup>11</sup> eine basische Substanz isoliert und untersucht worden, die insekticide Wirksamkeit aufweist. Von *M. Beroza*<sup>12</sup> wurden daraus in weiteren Untersuchungen vier Alkaloide gewonnen und in ihrer chemischen Konstitution teilweise aufgeklärt. Besonders zwei dieser Alkaloide, nämlich das Wilfordin und das Wilforgin, lassen sich zu einem Vergleich mit unserem Evonin heranziehen. Wilfordin ist auch ein Esteralkaloid mit fünf Acetylgruppen, einem Benzoylrest und einem weiteren Acylrest, dessen Konstitution als 4-( $\beta$ -Carboxy- $\alpha$ -pyridyl)-2-methyl-buttersäure wahrscheinlich gemacht wurde. Daneben enthält das Alkaloid noch als weitere Komponente eine Polyhydroxyverbindung, die isoliert und charakterisiert wurde; über den Aufbau konnten bisher keine Aussagen gemacht werden. Denkt man sich Wilfordin hydrolysiert, so folgt:



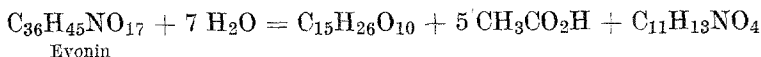
<sup>10</sup> *T. Q. Chou, Hsu und Sh. L. Hwang*, *Chedah Agr. Quart.* **1**, 3 (1937).

<sup>11</sup> *F. Acree und H. L. Haller*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1608 (1950).

<sup>12</sup> *M. Beroza*, *Anal. Chem.* **22**, 1507 (1950); *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3656 (1951); **74**, 1585 (1952); **75**, 44 (1953).



Nimmt man für Evonin die von uns vorgeschlagene Formel und darin — unter der erwähnten Vorsicht — fünf Acetylreste sowie die Formel für Evoninsäure an, so folgt bei Hydrolyse:



Es ergibt sich also eine Beziehung zwischen den Alkaloiden aus *Evonymus europaea* L. und denen aus *Tripterygium wilfordii* Hook. Es sei auch nochmals auf die ähnliche insekticide Wirkung der beiden Drogen hingewiesen.

Die aus dem *Tripterygium*alkaloiden isolierte Polyhydroxyverbindung dürfte mit der im Evonin vorhandenen nicht identisch sein, denn die amerikanischen Autoren berichteten nicht über eine besondere Laugenempfindlichkeit ihrer Substanzen. Zum Vergleich mit der Dicarbonsäure aus Wilfordin und Wilforgin vom Schmp. 196° setzten wir die Evoninsäure aus ihrem Dimethylester in Freiheit. Evoninsäuredimethylester ist schwer verseifbar, wie sich durch dünnschichtchromatographische Kontrolle ergab. Aus Äther-Petroläther erhielten wir die Evoninsäure mit einem Schmp. von 127—133° (u. Zers.). Schon der Unterschied im Schmelzpunkt deutet auf eine Verschiedenheit der beiden Substanzen hin. Weiters wurden die Reflexe der *Debye-Scherrer*-Aufnahme der Evoninsäure mit den beschriebenen Werten für die Säure vom Schmp. 196° aus Wilfordin verglichen und verschieden gefunden. Schließlich wurden 0,1 mg authentische Säure, Schmp. 196°, die uns Herr Dr. *Beroza* in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, mit Diazomethan verestert und dünnschichtchromatographisch mit Evoninsäuredimethylester verglichen. Beide Ester geben mit dem *Dragendorff*-Reagens die gleiche Farbreaktion, sie werden aber mit  $\text{CHCl}_3$ -Benzol (45 + 10) leicht getrennt, wobei der Evoninsäureester schneller wandert. Damit ist eindeutig bewiesen, daß die Evoninsäure mit der von *M. Beroza* beschriebenen Säure, Schmp. 196°, isomer, aber nicht identisch ist.

### Experimenteller Teil\*

#### *Gewinnung der Rohalkaloide aus den Samen von Evonymus europaea L.*

Im Oktober, südlich von Wien, gesammelte Früchte wurden, in dünner Schicht ausgebreitet, 8 Wochen bei Raumtemp. luftgetrocknet. Die roten Hülsen schrumpften dabei stark ein, so daß die orangeroten Samen durch Reiben leicht herausfielen und durch Windsichtung von den Hülsen getrennt werden konnten. 15 kg trockene Samen wurden durch einen Fleischwolf getrieben und die breiige Masse mit Petroläther im Extraktor eine Woche extrahiert, wobei die Vorlage mehrmals gewechselt wurde. Nach dieser Zeit wurde

\* Als Siedepunkt bei Kugelrohrdestillationen ist immer die Luftbadtemp. angegeben. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; *Kofler*-Schmelzpunktapparat.

kein roter Farbstoff mehr extrahiert. Der Petroläther wurde nun abgetrennt und der Samenrückstand mit Äther eine Woche weiterextrahiert, wobei noch ein gelber Farbstoff herausgelöst wurde. Die dunkelroten öligen Petroläther-Auszüge (ca. 10 l) wurden portionenweise mit 2n HCl kräftig geschüttelt, die dabei entstehenden Emulsionen in der Zentrifuge zerstört und diese Operation 5mal wiederholt. Ebenso wurden die auf 3 l eingeeengten Ätherauszüge behandelt. Die sauren Auszüge wurden zweimal mit wenig Äther gewaschen und einzeln mit konz. Sodalösung neutralisiert, wobei ein gelblicher Schaum ausfiel, der abgenutscht wurde. Die fünfte HCl-Ausschüttelung des Petroläthers gab nur mehr wenig Substanz (1 g). Die Ausschüttelungen des Ätherextraktes lieferten insgesamt 3 g Basen. Die Rohalkaloide wurden vereinigt und bei 0,05 Torr und Raumtemp. 24 Stdn. getrocknet (23 g). Davon wurden 22 g in Aceton gelöst, filtriert, mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und in den Eisschrank gestellt. Nach 2 Tagen hatte sich eine kristalline Masse abgeschieden, die durch weiteres Versetzen mit Petroläther vermehrt wurde. Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther gab 5,1 g tetragonale Kristalle (A), Schmp. 150–170° unter Blasenbildung.

405 mg dieses Kristallisates (A) wurden 5mal aus  $\text{CHCl}_3$ -Petroläther umkristallisiert. Man erhielt wieder schöne wohlausgebildete tetragonale Kristalle (B), die ab 130° efflorierten und zwischen 150 und 170° unter Gasblasenbildung in eine zähe Schmelze übergingen (280 mg). Zur Chlorbestimmung wurden die Kristalle (B) kurz luftgetrocknet. Gef.: Cl 12,51%.

Zur Elementaranalyse wurde (B) bei 180° und 0,005 Torr geschmolzen und entgast. Die erstarrte pulverisierte Schmelze wurde bei 20° und 0,05 Torr 15 Min. nachgetrocknet und so zur Analyse verwendet. Ein Teil dieser Schmelze wurde aus  $\text{CHCl}_3$ -Petroläther kristallisiert und ergab unverändertes (B). Bei weiterem Erhitzen war ab 200° beginnende Zersetzung zu beobachten.

Gef.: C 56,75, H 5,76, N 2,06, Cl 0,42. Aus dem Chlorwert wurde der Gehalt an restlichem  $\text{CHCl}_3$  errechnet, entsprechende Werte für C und H in Abzug gebracht, und der Rest auf 100% umgerechnet. Daraus ergibt sich indirekt: C 56,97, H 6,79, N 2,07, O 35,17 (Rest auf 100).

$\text{CH}_3\text{CO}$ : 33,62, 32,78.  $\text{OCH}_3$  0,49. N-Methyl: 0,50.

(B) gab aus Aceton—Petroläther tetragonale Kristalle, Schmelzintervall 150–170° (Blasenbildung); (B) aus Äther—Petroläther: seidige Nadeln, die zwischen 160 und 170° schmolzen. (B) aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , tetragonale Kristalle, Schmpkt.: 164–170°;  $[\alpha]_D^{17}$ : + 8°.

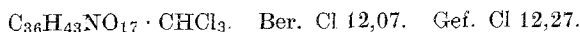
Zur Molgewichtsbestimmung nach *Rast* wurde (B) aus Äther—Petroläther umkristallisiert, bei 190° und 0,005 Torr 15 Min. erhitzt: MG 630, 633.

#### Reindarstellung von Evonin

1,53 g (A) wurden in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, auf eine mit  $\text{CHCl}_3$  eingeschlammte Kieselgelsäule (Merck, 0,2–0,3 mm)  $100 \times 7$  cm, aufgetragen und mit frisch destilliertem, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknetem  $\text{CHCl}_3$  entwickelt. Das Eluat wurde durch Tüpfeln auf Dünnschichtchromatographieplatten<sup>13</sup>, die mit Kieselgel G bestrichen waren und Besprühen mit *Dragendorff*-Reagens bis zum erstmaligen Auftreten einer orangefarbenen Farbreaktion geprüft und dann in Fraktionen zu 11 cem aufgefangen. Jeweils gleiche Probemengen daraus wurden auf Kieselgel G-Dünnschichtplatten aufgetragen, mit  $\text{CHCl}_3$ -Äthanol 100:2 ent-

<sup>13</sup> E. Stahl, *Angew. Chem.* **73**, 646 (1961).

wickelt und mit *Dragendorff*-Reagens sichtbar gemacht. Die Auftrennung der Alkaloide auf den Platten ist auch bei Vorliegen eines großen Überschusses einer Komponente gut aus dem Wechsel der Farbintensität zu erkennen. Die Fraktionen 30 bis 103 waren dünn-schichtchromatographisch frei von Nebenalkaloiden. Insgesamt wurden 4,7 g (A), wie oben beschrieben, auf Säulen getrennt, und die gesammelten Mittelfractionen nach Vertreiben der Lösungsmittel wie vorher neuerlich auf zwei Säulen chromatographiert. Im Vor- und Nachlauf fanden sich noch Spuren von Nebenalkaloiden. Aus den reinen Mittelfractionen erhielt man nach Entfernung des  $\text{CHCl}_3$  ein farbloses Harz. Es wurde in wenig  $\text{CHCl}_3$  in der Wärme gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Es bildeten sich 2,3 g farblose, wohlausgebildete tetragonale Kristalle, welche ein Schmelzintervall 150—170° unter Gasblasenbildung zeigten. Es ist dies das  $\text{CHCl}_3$ -Addukt der von uns als Evonin bezeichneten Reinsubstanz. Zur Chlorbestimmung wurde kurz luftgetrocknete Evonin— $\text{CHCl}_3$ -Additionsverbindung verwendet.



Zur Elementaranalyse wurde die Additionsverbindung bei 180°/0,005 Torr 15 Min. geschmolzen, pulverisiert und nachgetrocknet.

Gef. C 56,37, H 5,67, O 35,65, N 1,92, Cl 0,24,  $\text{CH}_3\text{CO}$  30,5—31,7;

unter Abzug des  $\text{CHCl}_3$  errechnet:

C 56,58, H 5,70, O 35,80, N 1,93.

$\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{NO}_{16}$ , MG 719,68. Ber. C 56,74, H 5,74, O 35,58, N 1,95.

$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{NO}_{17}$ , MG 761,71. Ber. C 56,76, H 5,69, O 35,71, N 1,84;  $\text{CH}_3\text{CO}$  28,2 (für 5 Acetylene), 33,8 (für 6 Acetylene).

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{NO}_{17}$ , MG 763,73. Ber. C 56,61, H 5,94, O 35,62, N 1,83.

Aktiver Wasserstoff (in Anisol) Gef. 0,177 (kalt), 0,216 (warm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{NO}_{17}$ . Ber. für 2 aktive H 0,228.

$[\alpha]_D^{25}$ : + 9° ( $\text{CHCl}_3$ ).

#### Chemisches Verhalten des Evonins

*Nachweis von Formaldehyd als Spaltstück:* Kriställchen der Evonin— $\text{CHCl}_3$ -Additionsverbindung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2:1) und 1proz. Chromotropsäurelösung am Wasserbad erhitzt, geben nach einigen Min. die für den Nachweis von Formaldehyd charakteristische Violettfärbung. Piperonal gibt im Vergleich dazu unter gleichen Bedingungen die Färbung schon nach wenigen Sekunden. Eine Lösung des Alkaloides, mit mäßig konzentrierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  destilliert, zeigt im Destillat ebenfalls positive Formaldehydreaktion<sup>6, 7</sup>.

*Gaschromatographischer Nachweis von Essigsäure und Formaldehyd:* 5 mg Evonin— $\text{CHCl}_3$ -Kristalle, 33 mg p-Toluolsulfosäure und 183 mg Methanol wurden im zugeschmolzenen Röhrchen 70 Min. auf 127° erhitzt. Dabei bildete sich eine schwarze Suspension, die gaschromatographisch geprüft wurde. Eine mit Polyäthylenglykol auf Sterchamol gefüllte 2 m lange Säule wurde bei 54° unter  $\text{N}_2$ -Durchfluß verwendet. Die Peaks entsprachen dem Retentionsvolumen von Dimethyläther, Methylal, Essigsäuremethylester und Methanol. Weitere Versuche über die saure Verseifung von Evonin ergaben, daß es ähnlich schwer wie Acetanilid gespalten wird.

*Verhalten von Evonin bei alkalischer Verseifung:* Evonin— $\text{CHCl}_3$  wurde zweimal mit Äther zur Vertreibung des  $\text{CHCl}_3$  abgedampft und mit 2n-NaOH 2 Stdn. am Wasserbad verseift. Es entstand eine dunkle Lösung, die mit  $\text{CO}_2$  gesättigt und über eine Säule mit dem stark sauren Ionenaustauscher Dowex 50 geschickt wurde. Es entstanden 10,8 Säureäquivalente, berechnet auf das MG 764.

*Verhalten von Evonin bei alkalischer Verseifung unter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zusatz:* Bei analoger Behandlung unter Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (p. A.) entstand eine wasserklare Lösung. Nach Zerstören des überschüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad unter Zusatz von etwas Pt, Neutralisieren durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  und Ionenaustausch (Dowex 50) wurden 14,4 Säureäquivalente gefunden.

*Versuch der Darstellung eines Jodmethylates:* 10 mg Evonin— $\text{CHCl}_3$  wurden mit 0,7 ml  $\text{CH}_3\text{J}$  im zugeschmolzenen Röhrchen 8 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nach Entfernen des Methyljodids erhielt man unverändertes Evonin.

#### *Acetylierung der Rohbasen*

Auf 5 Dünnschichtplatten (20 × 20 cm) wurden ca. 50 mg Rohalkaloide, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , als Streifen aufgetragen. Sie wurden mit  $\text{CHCl}_3$ —Äthanol 100:2 unter Kammersättigung entwickelt. Die Platten wurden dann streifenweise mit *Dragendorff*-Reagens besprüht. Die dadurch angedeuteten, aber nicht besprühten Zonen wurden abgeschabt, mit Äther— $\text{CHCl}_3$  eluiert und die Basen durch Verdampfen des Lösungsmittels als helle Harze gewonnen. Ein Teil der jeweiligen Base wurde mit 3 Tropfen absol. Pyridin und 5 Tropfen Acetanhydrid versetzt und verschlossen 48 Stdn. bei 37° belassen. Dann wurden die Lösungsmittel bei 0,05 Torr und 20° entfernt, die Rückstände zweimal mit Wasser gewaschen und nochmals 2 Stdn. bei 0,05 Torr getrocknet. Sie wurden, in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, auf Dünnschichtplatten gebracht; daneben wurde zum Vergleich das Ausgangsalkaloid und das Rohbasengemisch aufgetragen. Nach Identifizierung der acetylierten Produkte wurde ein Mischchromatogramm angefertigt. Die Ergebnisse wurden auf S. 406 ausführlich diskutiert.

#### *Reduktive Spaltung des Evonins mit $\text{LiAlH}_4$ zum Alkohol (Z)*

400 mg Evonin—Chloroform wurden in 100 ml absol. Äther gelöst und mit 2 g  $\text{LiAlH}_4$  6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz der ber. Menge Wasser bildete sich eine körnige Masse, die filtriert und 5 Stdn. mit Äther extrahiert wurde. Die vereinigten Ätherlösungen wurden im Vak. vorsichtig eingeeengt und diese Lösung auf Dünnschichtplatten (Kieselgel G) aufgetragen und mit  $\text{CHCl}_3$ —Äthanol 100:8 entwickelt. Man besprühte die Platten streifenweise am Rand und in der Mitte mit *Dragendorff*-Reagens, wobei die basischen Produkte wieder durch ihre orangefarbenen Färbung zu erkennen waren. Von der Lösungsmittelfront aus gezählt, reagiert die fünfte Komponente, welche die Hauptmenge darstellt, nur langsam mit dem Reagens. Die dieser Komponente entsprechende Zone wurde abgeschabt und mit Äther—Aceton eluiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel wurde im Kugelrohr destilliert. So wurden 18 mg eines farblosen, zähen Öles erhalten, welches zwischen 105° und 115°/0,05 Torr übergang.

#### *Darstellung des Alkohols ( $Z_r$ ) aus dem Rohbasengemisch*

9,5 g trockenes Basengemisch, wie es als erstes bei der Alkaloidgewinnung anfällt, wurde in 1 l absol. Äther gelöst und die Lösung unter Rückfluß por-

tionenweise mit 12 g  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wurde 24 Stdn. im Stickstoffstrom unter Rückfluß weiter erhitzt. Dann wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das nach der ersten Chromatographie und Kugelrohrdestillation (105—135° bei 0,05 Torr) anfallende gelbliche Öl wurde ein zweites Mal chromatographiert und dreimal kugelrohrdestilliert. Man erhielt 1,1 g farbloses Öl, Sdp.<sub>0,05</sub>: 105 bis 115°.

#### *Darstellung des NABS-Esters aus dem Alkohol (Z)*

5 mg Alkohol (Z) wurden in 1 ml absol. Benzol gelöst, mit 15 mg 4'-Nitrozobenzolcarbonsäurechlorid (NABS-chlorid) und einem Tropfen absol. Pyridin versetzt. Bei Raumtemp. wurde 5 Stdn. stehen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit ein rotbrauner Niederschlag bildete. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit 2 ml Wasser gewaschen, die Lösung auf Dünnschichtplatten (Silicagel G) aufgetragen und mit frisch destilliertem  $\text{CHCl}_3$  entwickelt. Das durch die rote Eigenfarbe sichtbare Umsetzungsprodukt, das als einziger Fleck wanderte, wurde aus dem Kieselgel durch  $\text{CHCl}_3$ -Extraktion isoliert. Aus Benzol—Cyclohexan, rotbraunes, mikrokristallines Pulver; Zersetzung zwischen 120 und 150°.

#### *Umsetzung von Alkohol (Z<sub>r</sub>) mit NABS-Chlorid*

95 mg Alkohol (Z<sub>r</sub>) in 14 ml absol. Benzol, 304 mg NABS-Chlorid und 0,22 ml absol. Pyridin wurden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Dünnschichtchromatographie wurden nun zwei Ester beobachtet, wovon der schneller laufende Fleck im  $R_F$ -Wert dem aus dem reinen Alkohol (Z) dargestellten NABS-Ester entspricht. Diese Fraktion ergab 51 mg mikrokristallines Pulver (Zers. zwischen 120 und 150°). Die langsamer laufende Fraktion lieferte 38 mg rote Nadeln vom Schmp. 116°.

NABS-Ester des Alkohols (Z):

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_8$ . Ber. C 63,33, H 4,45, N 13,97. Gef. C 63,08, H 4,48, N 13,83.

NABS-Produkt der Nebenkomponente des Alkohols (Z<sub>r</sub>):

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5$ . Ber. C 66,38, H 5,78, N 11,47. Gef. C 66,24, H 5,76, N 11,53.

#### *Spaltung der NABS-Derivate mit $\text{LiAlH}_4$*

5 mg NABS-Derivate (Schmp. 120—150°, Zers.) wurden mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Äther reduziert und die Reduktionsprodukte dünnschichtchromatographisch ( $\text{CHCl}_3$ —Äthanol, 50 + 5) getrennt. Der Alkohol (Z) wurde aus der entsprechenden Zone isoliert. Ebenso wurde mit dem NABS-Derivat (Schmp. 116°) verfahren. Die so erhaltenen Spaltprodukte zeigten gleiche  $R_F$ -Werte wie der Alkohol (Z) und wurden auch im Mischchromatogramm nicht getrennt ( $\text{CHCl}_3$ —Äthanol, 50 + 5). *Dragendorff*-Reagens; Verkohlung.

#### *Darstellung des Evoninsäuredimethylesters aus Evonin*

600 mg Evonin—Aceton wurden mit 20 ml 1n-KOH 13 Stdn. am Wasserbad verseift. Die Lösung wurde auf pH 1—2 gebracht und zwei Tage mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein schwarzes, nach Essigsäure riechendes Produkt, aus dem nach Versetzen mit Wasser eine dunkle Substanz ausflockte. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, die wäßrige Lösung eingedampft und die Abscheidung der dunklen Substanz

durch mehrmalige Wiederholung der Ausflockung vervollständigt. Die wäßrige Lösung wurde schließlich bei 0,05 Torr zur Trockene gebracht, wobei ein hellgelber, fester Schaum zurückblieb. Dieser wurde mit einer äther. Diazomethanolösung versetzt, nach 3 Stdn. das überschüssige  $\text{CH}_2\text{N}_2$  zerstört und der Äther verdampft. Nach 3maliger Kugelrohrdestillation erhielt man 113 mg eines farblosen Öles vom Sdp.-0,05: 95—100°;  $[\alpha]_D^{20} = -42^\circ$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Ber. C 62,14, H 6,83, N 5,57,  $\text{OCH}_3$  24,7.  
Gef. C 61,67, H 6,90, N 5,73,  $\text{OCH}_3$  24,7.

*Darstellung von Evoninsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  durch Verseifung des Dimethylesters*

20 mg Ester wurden mit 3 ml 2n-KOH 18 Stdn. unter Rückfluß verseift, die Lösung auf pH 1—2 gebracht, mit Äther 5 Stdn. extrahiert, der Extrakt mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vak. getrocknet. Der so erhaltene helle Schaum gab beim Lösen in Äther und Zusatz von Petroläther nach einigen Tagen Kristalle, die, aus PÄ umgelöst, 9 mg Säure lieferten. Schmp. 127—133° (Zers.).

*d*-Werte und Intensitäten der Reflexe der Röntgen-Pulveraufnahmen von Evoninsäure:

|         |         |                                   |
|---------|---------|-----------------------------------|
| 6,10 ss | 1,85 st |                                   |
| 5,25 ss | 1,75 s  | <i>d</i> = Netzebenenabstand in Å |
| 3,73 st | 1,64 m  | st = stark                        |
| 3,30 st | 1,51 ss | m = mittelstark                   |
| 2,64 st | 1,39 ss | s = schwach                       |
| 2,45 ss | 1,25 s  | ss = sehr schwach                 |
| 2,31 s  | 1,18 ss |                                   |
| 2,00 m  | 1,12 ss |                                   |

Die Elementar-Analysen wurden von Herrn Dr. J. Zak durchgeführt und die IR-Aufnahmen von Herrn Dr. J. Derkosch interpretiert.