

Die Struktur des Paucins

Von

Alfred Hollerbach und Gerhard Spitteler*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Oktober 1969)

Beim Abbau von Paucin wird Brenzcatechin, Kaffeesäure und Putrescin erhalten. Daraus und aus spektroskopischen Befunden ergibt sich für das Paucin die Strukturformel **3**.

The Structure of Paucine

Paucine can be degraded to catechol, caffeic acid and putrescine. This together with spectroscopic data allows us to deduce formula **3** for paucine.

Das Alkaloid Paucin wurde 1894 von *Em. Merck* aus Pauconüssen isoliert¹, den Früchten der *Pentaclethra macrophylla* Benth., einer Leguminosenart, die als Baum im Kongo, in West- und Ostafrika sowie Brasilien verbreitet ist¹⁻³. Paucin ist physiologisch unwirksam².

Erste Untersuchungen² über die Struktur des Paucins erwiesen sich wegen seiner hohen Empfindlichkeit und Polarität als äußerst schwierig: Die Bruttoformel konnte nur durch Analyse von Salzen als $C_{27}H_{39}N_5O_5$ ermittelt werden. Bei der Behandlung mit konz. HCl im Einschlußrohr oder wäßriger Lauge wurde als Spaltungsprodukt eine „pyridinartig riechende“ Base erhalten, von der man wieder auf Grund von Salzanalysen annahm, daß es sich um Dimethylamin handle¹.

Für unsere Untersuchungen stellte uns die Fa. E. Merck AG** Paucinhydrochlorid und das essigsäure Salz des Paucins zur Verfügung.

* Meinem Lehrer, Prof. Dr. *H. Bretschneider*, zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Für die Überlassung der Proben sind wir Herrn Dr. *G. Seitz* von der Fa. E. Merck AG, Darmstadt, zu großem Dank verpflichtet.

¹ Merck's Jber. **1894**, 11; Chem. Zbl. **1920**, I. 35.

² Merck's Jber. **1917/18**, 26.

³ *H. A. Hoppe*, Drogenkunde, Gram, Gruyter & Co., Hamburg 1958, S. 650.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Absicherung der Summenformel des Paucins wollten wir zunächst ein Massenspektrum aufnehmen. Selbst unter Anwendung schonendster Verdampfungsverfahren zersetzten sich sowohl die Paucinsalze als auch die daraus hergestellte sehr empfindliche freie Base. Hohe Spitzen in den Spektren der Zersetzungsprodukte bei den Massen 70, 110 und 163 konnten wir zunächst nicht deuten. Hinweise für die Gegenwart einer Dimethylaminogruppe ließen sich aus den Spektren nicht entnehmen, obwohl gerade diese Gruppierung durch das Auftreten charakteristischer Fragmente fast immer nachweisbar ist — auch wenn Pyrolyse eintritt.

Auch aus dem IR-Spektrum, das wir vom Paucindihydrochlorid aufnahmen, konnten wir keine wesentlichen Schlußfolgerungen ziehen: ein breiter „Hydrochloridberg“ von Assoziationsbanden überlagerte den Bereich zwischen 2500 und 3500 cm^{-1} . Eine kräftige Bande bei 1655 cm^{-1} ließ sich als C=O-Valenzschwingung eines Amids deuten. Eine Doppelbande bei 1600 und 1610 cm^{-1} konnte als Aromaten-Ringfrequenzabsorption aufgefaßt werden.

Für das Vorhandensein eines aromatischen oder heterocyclischen Grundkörpers sprach ferner das UV-Spektrum mit Maxima bei 218 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 13\,000$) und 322 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 12\,700$) in Äthanol.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Paucins konnte das KMR-Spektrum nur in Pyridin aufgenommen werden. Es zeigte breite, unaufgelöste Signale, die auf das Vorliegen höhergliedriger aliphatischer oder alicyclischer Strukturelemente hinwiesen. Aus dem Verschwinden von Banden nach dem Austausch mit D_2O ließ sich auf das Vorhandensein austauschfähiger Protonen schließen. Im Bereich von $\delta = 7,15$ liegende komplexe Signale deuteten die Gegenwart aromatischer Strukturelemente an.

Aus den dürftigen Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen ist abzuleiten, daß im Paucin offenbar ein aromatisches oder heterocyclisches Strukturelement, eine Amid- und mehrere Hydroxylgruppen enthalten sind.

Für das Vorhandensein phenolischer Hydroxylgruppen sprachen noch andere Befunde: Das Alkaloid ist im alkalischen Milieu außerordentlich oxydationsempfindlich. Silbernitrat wird unter Ausscheidung von Silber rasch reduziert; mit FeCl_3 tritt eine grasgrüne Färbung ein, die auf das Vorliegen zweier o-ständiger phenolischer Hydroxylgruppen hinweist⁴.

Offenbar ist also die praktische Nichtflüchtigkeit des Moleküls auf die gemeinsame Anwesenheit phenolischer und basischer Gruppen zurückzuführen.

⁴ C. Zwenger, Ann. Chem. **37**, 330 (1841).

Bestimmung der Bruttoformel

Um eine massenspektrometrische Bestimmung der Bruttoformel zu ermöglichen, mußten wir leichter flüchtige Derivate herstellen. Zunächst versuchten wir, die phenolischen Gruppen zu methylieren (Dimethylsulfat/20proz. wäßr. KOH; CH_3J), doch erhielten wir trotz Verwendung von Schutzgasen zur Vermeidung einer Oxydation nur harzige Produkte.

Eine Acetylierung gelang dagegen glatt. Von der erhaltenen rohen Acetylverbindung wurde ein Massenspektrum aufgenommen. Das bei der höchsten Massenzahl gelegene Ion der Masse 460 entsprach der Summenformel $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8$. Eine viermalige Abspaltung von Keten wies auf das Vorhandensein von mindestens 4 Acetylgruppen hin (Abb. 1).

Das Acetylderivat war unbeständig, denn noch während der Aufnahme ging die Intensität des Ions der Masse 460 stark zurück. Auch die Intensität der Ionen der Masse 215 und 173 nahm im Vergleich zu den übrigen Spitzen stark ab.

Bei Umkristallisierungsversuchen verlor das ursprüngliche Acetylprodukt — wie sich massenspektroskopisch nachweisen ließ — einen Acetylrest. Ein zweiter wurde beim Sublimieren der Verbindung abgespalten und dadurch eine stabile Verbindung der Masse 376 erhalten.

Offenbar vollzog sich dieser Prozeß teilweise bei der Verdampfung des ursprünglichen Acetates vom MG 460 im Massenspektrometer und bedingte so die beobachtete Änderung des Spektrums.

Wenn bei der Acetylierung des Paucins keine Spaltung eingetreten war, so mußte die früher auf Grund der Salzanalysen abgeleitete Bruttoformel ($\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_5$) zu $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ oder $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ korrigiert werden, je nachdem, wieviel Acetylreste bei der Acetylierung in das Molekül eingetreten waren.

Um etwa vorhandene Doppelbindungen nachzuweisen, wurde das Paucindihydrochlorid katalytisch hydriert. Das Hydrierungsprodukt erwies sich als etwas stabiler als das Paucin selbst, so daß ein Massenspektrum aufgenommen werden konnte. Das Hauption zeigte die Masse 252, der Bruttoformel $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ entsprechend (Abb. 2). Das daraus hergestellte Acetat hatte ein Molekulargewicht von 462, also nur um 2 *ME* mehr als das des Paucins.

Wäre bei der katalytischen Hydrierung eine ursprünglich vorhandene Carbonylgruppe reduziert worden, so hätte bei der Acetylierung ein weiterer Acetylrest in das Molekül eintreten müssen. Da dies nicht der Fall war, mußte Paucin eine Doppelbindung enthalten. Paucin sollte demnach die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ haben.

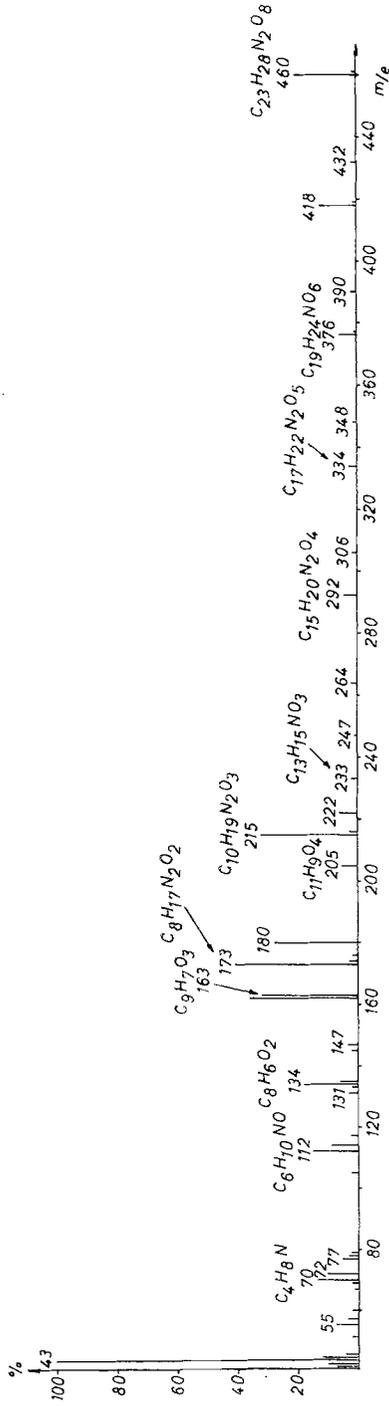


Abb. 1. Massenspektrum des peracetylierten Paucins

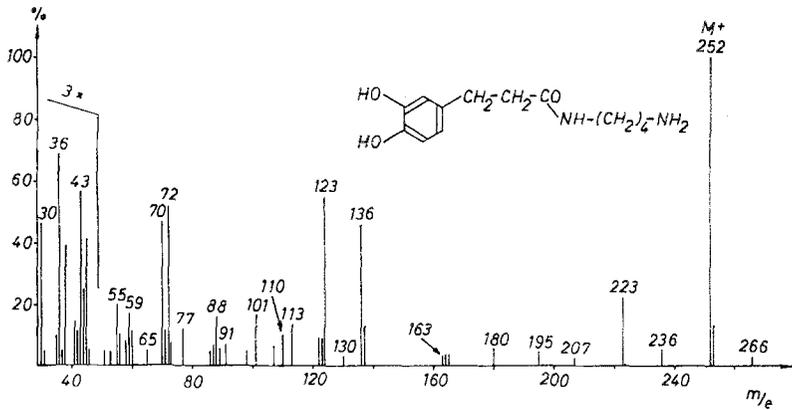


Abb. 2. Massenspektrum des Dihydropaucins

Abbaureaktionen

Wird Paucin im Vakuum erhitzt, so sublimieren weiße Kristalle ab, während ein kohligler Rückstand im Reaktionsgefäß verbleibt.

Das Massenspektrum des Sublimats zeigte eine Hauptspitze bei m/e 110, die der Bruttoformel $C_6H_6O_2$ entspricht (Abb. 3a).

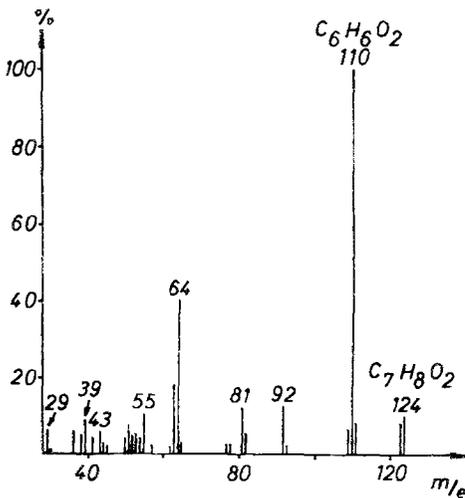


Abb. 3a

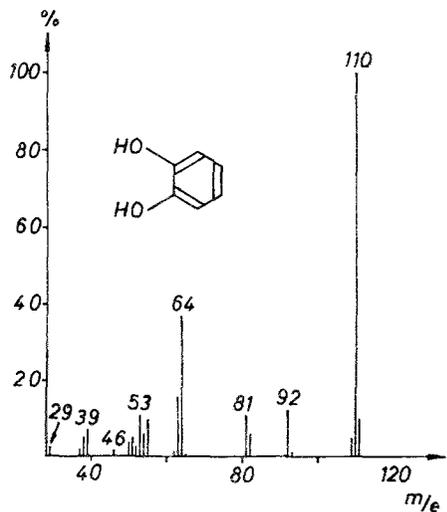


Abb. 3b

Abb. 3a. Massenspektrum des Sublimats von Paucin

Abb. 3b. Massenspektrum des Brenzcatechins

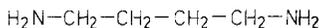
Auf Grund dieser Zusammensetzung und der FeCl_3 -Reaktion vermuteten wir die Identität des Spaltungsproduktes mit Brenzcatechin, was durch Vergleich mit dessen Massenspektrum⁵ (Abb. 3b) und durch Mischschmelzpunktsprobe bewiesen wurde.

Im Spektrum des Sublimationsproduktes (Abb. 3a) ist eine Spitze bei m/e 124 von Interesse: Sie muß einem Ion zugeschrieben werden, das eine Methylgruppe mehr enthält als das Brenzcatechin und offenbar darauf hinweist, daß Paucin eine kleine Beimengung einer Verbindung enthält, in der eine phenolische Hydroxylgruppe durch eine OCH_3 -Gruppe ersetzt ist. Diese Vermutung wird durch das Spektrum des Dihydropaucins (Abb. 2) weiter gestützt: Eine Spitze bei der Masse 266 ($252 + 14$) deutet ebenfalls das Vorhandensein der Beimengung an.

Damit war nachgewiesen, daß Paucin ein brenzcatechinartiges Strukturelement enthält, womit dessen leichte Oxydierbarkeit erklärt ist.

Bei den ersten Versuchen zur Strukturaufklärung des Paucins glaubte man, als hydrolytisches Abbauprodukt Dimethylamin gefaßt zu haben. Zweifel an diesem Befund bekamen wir, als wir feststellten, daß das aus der „pyridinartig riechenden“ Base hergestellte Pikrat nach den Literaturangaben einen Schmp. von 265° haben sollte¹, während das Pikrat des Dimethylamins bei 158° schmilzt⁶.

Wir wiederholten daher die Hydrolyse und erhielten dabei ein Hydrochlorid, das wir im Massenspektrometer untersuchten. Das Spektrum (Abb. 4a) zeigte ein Molekülion der Masse 88 mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$. Die Verbindung war also ein gesättigtes Diamin. Das Hauption der Masse 30 wies auf das Vorhandensein einer primären Aminogruppe hin, so daß wir vermuteten, daß das Diamin Putrescin (1) sein könne. Ein Vergleichsspektrum, das wir von authentischem Putrescin (Abb. 4b) aufnahmen, bestätigte diese Annahme.



1

Zur einwandfreien Identifizierung wurden schließlich noch Derivate hergestellt und Mischschmelzpunkte bestimmt.

Das Putrescin mußte nach Aussage des IR-Spektrums und der Hydrolyseversuche amidartig mit einem Säurerest verbunden sein. Hinweise auf die vermutliche Struktur dieses Restes konnten wir aus

⁵ T. Aczel und H. E. Lumpkin, Anal. Chem. **32**, 1822 (1960).

⁶ Tables of Identification of Organic Compounds, Chem. Rubber Publ. Comp., Cleveland 1960.

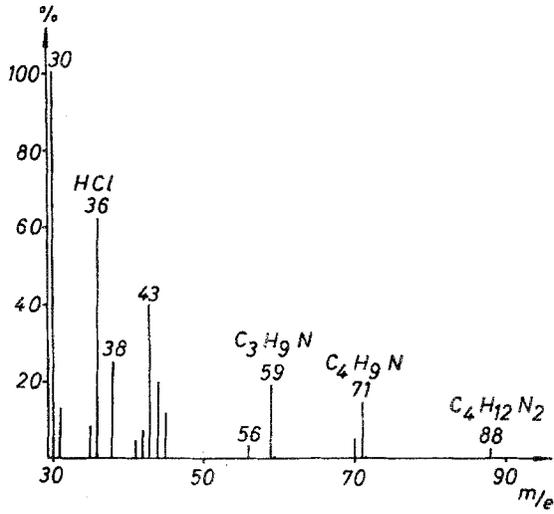


Abb. 4a

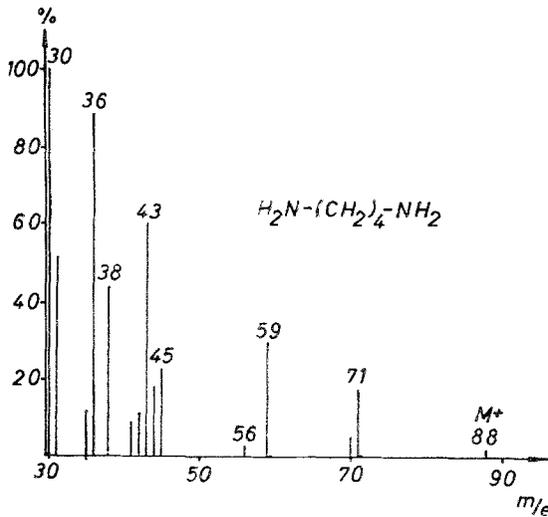


Abb. 4b

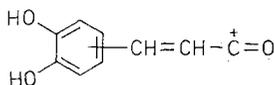
Abb. 4a. Massenspektrum der „pyridinartig riechenden Base“ aus Paucins

Abb. 4b. Massenspektrum des Putrescins⁷

dem Massenspektrum des Acetylierungsproduktes des Paucins erhalten (vgl. Abb. 1).

⁷ Vgl. dazu: UNC-Katalog (Uncertified Mass Spectra, Committee E-14).

Das Spektrum zeigt ein Schlüsselbruchstück der Masse 163, für das durch Hochauflösung die Bruttoformel $C_9H_7O_3$ ermittelt wurde. Dieses Ion sollte also den Brenzcatechinanteil des Paucins — $C_6H_5O_2$ — mit einem C_3H_2O -Rest enthalten. Diesen C_3 -Anteil hatten wir bei den bisher beschriebenen Abbauprobieren nicht fassen können. Der Rest konnte am ehesten dem Strukturelement $-CH=CH-CO$ entsprechen, so daß wir für das Ion der Masse 163 die Struktur 2



2

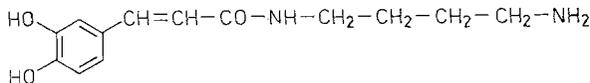
postulierten.

In Übereinstimmung damit stand das Ergebnis der Hydrierung des Paucins, bei der 1 Mol H_2 aufgenommen worden war, und das UV-Spektrum des Paucins, das gegenüber dem Brenzcatechin Absorption im längerwelligen Gebiet zeigte und so für ein erweitertes chromophores System sprach.

Um unsere Annahme zu beweisen, versuchten wir, aus den Hydrolyseansätzen die Säurekomponente zu isolieren. Es gelang uns tatsächlich, in kleiner Menge eine Säure zu fassen, deren Massenspektrum in Abb. 5a reproduziert ist.

Die Säure zeigte das erwartete *MG* von 180. Bei einer o-Stellung von Hydroxylgruppe und Seitenkette ließ sich eine hohe Tendenz zur Abspaltung von Wasser erwarten. Da nicht Wasser, sondern $\cdot OH$ eliminiert wurde, vermuteten wir, daß 3,4-Dihydroxyzimtsäure vorlag, was sich durch Vergleich mit dem Spektrum der Kaffeesäure (Abb. 5b), beweisen ließ.

Die Isolierung von Putrescin und Kaffeesäure als Hydrolyseprodukte des Paucins machte es möglich, für dieses die Strukturformel 3 aufzustellen.



3

Im Spektrum der durch Hydrolyse des Paucins erhaltenen Kaffeesäure (Abb. 5a) ist wieder ein Ion enthalten, das um 14 ME schwerer als das Molekülion ist und somit neuerlich zeigt, daß unsere Paucinprobe als Beimengung wahrscheinlich ein an einem Sauerstoff methyliertes Derivat enthält.

Unter sorgfältigster Kontrolle der Verdampfungsbedingungen gelang uns nun auch die Aufnahme eines Massenspektrums des Paucindihydro-

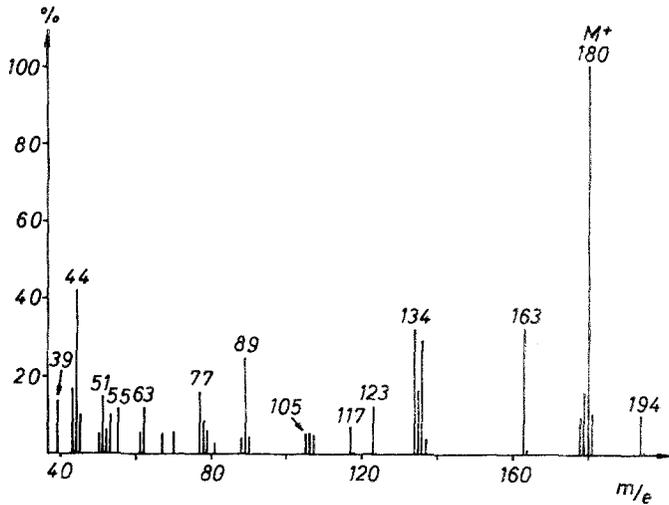


Abb. 5a

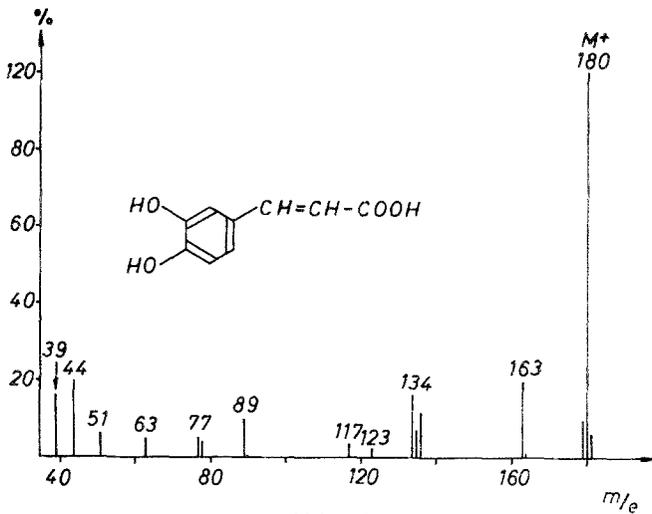


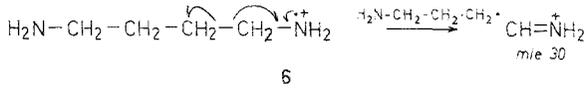
Abb. 5b

Abb. 5a. Massenspektrum der bei der Hydrolyse des Paucins erhaltenen Säure

Abb. 5b. Massenspektrum der Kaffeesäure

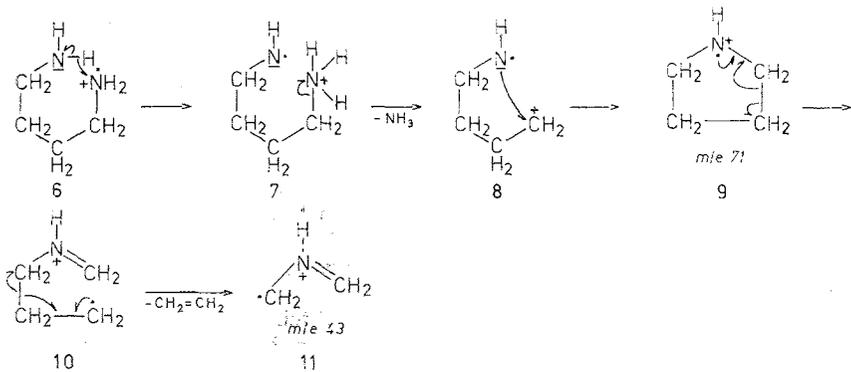
chlorids (Abb. 6), das das Molekülion zeigte, wenn es auch nicht frei von Zersetzungsprodukten (Spitze der Masse 110: Brenzcatechin) war.

steht durch Spaltung einer der den Aminogruppen benachbarten C—C-Bindung:

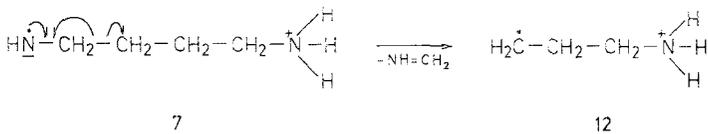


Die Ionen der Masse 36 und 38 stammen von HCl^+ und zeigen an, daß das Putrescin in Form des Hydrochlorides verdampft wurde.

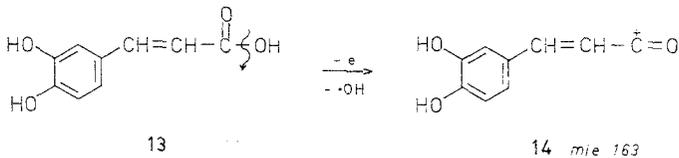
Das Ion der Masse 71 (9) $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ entsteht durch Verlust von NH_3 aus dem Molekülion (6) auf etwa folgendem Weg*:



Wahrscheinlich kann sich das primäre Abbauprodukt (8) zu 9 stabilisieren, aus dem dann die Eliminierung von Äthylen zu 11 erfolgen kann. Aus dem Ion (7) ist aber auch die Abspaltung von $\text{CH}_2 = \text{NH}$ zu 12 möglich:



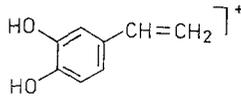
Die Kaffeesäure (13) wird vorzugsweise unter Verlust von $\cdot\text{OH}$ zum Fragment der Masse 163 (14) gespalten (Abb. 5b).



Das Ion der Masse 136 entspricht einem Dihydroxystyrol (15), wahrscheinlich entsteht es durch teilweise thermische Decarboxylierung der

* In den Formeln 7 und 8 lese man Pfeile statt der „Angelhaken“.

Kaffeesäure vor der Ionisation. Für diese Annahme spricht auch die Gegenwart des Ions der Masse 44 (CO_2).



15

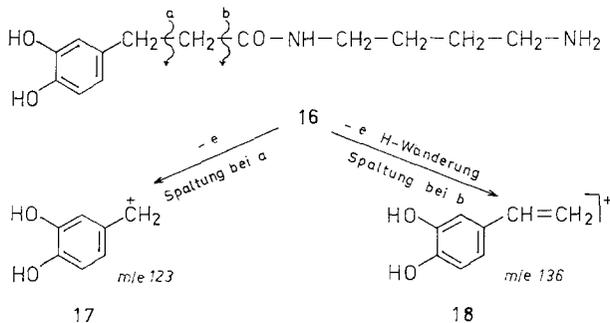
Besonders typisch ist das Ion der Masse 134: Es tritt auch im Spektrum der Zimtsäure auf und zeigt den Verlust von HCOOH an.

Daraus ist wahrscheinlich die Eliminierung von $\cdot\text{OH}$ zum Ion der Masse 117 möglich, aus dem dann durch Verlust von CO das Ion der Masse 89 entstehen dürfte.

Im Spektrum des Paucins (Abb. 6) entspricht das Schlüsselbruchstück der Masse 163 dem Ion (14) wie im Spektrum der Kaffeesäure. Durch thermische Zersetzung vor der Ionisation entsteht Brenzcatechin, dessen typische Ionen ebenfalls vorhanden sind.

Die Ionen der Masse 30, 59 und 71 zeigen den Putrescinteil des Moleküls. Das Ion der Masse 70 entspricht der Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$. Es muß aus dem Putrescinanteil durch eine doppelte Wasserstoffverschiebung, deren Mechanismus nur durch entsprechende Markierungsversuche zu klären wäre, gebildet werden.

Der Abbau des Dihydropaucins (16) verläuft teilweise stark verschieden von dem des Putrescins: Das Vorhandensein einer Benzylgruppierung führt zu bevorzugter Spaltung der dem Aromaten benachbarten C—C-Bindung unter Bildung des Ions der Masse 123 (17):



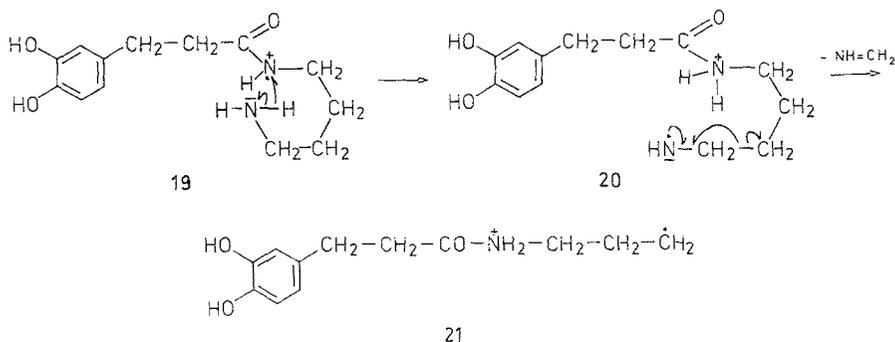
In einer zweiten Hauptspaltungsreaktion wird unter Wasserstoffwanderung das Styrylion (18) gebildet.

Die für den Aminteil typischen Ionen der Masse 30, 43, 59 und 88 sind wie im Putrescinspektrum vorhanden, ebenso das Ion der Masse 70.

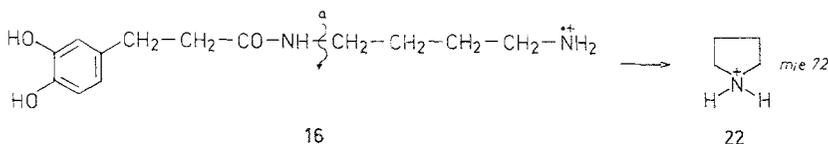
Bemerkenswert ist die Gegenwart zweier weiterer Schlüsselbruchstücke der Masse 223 und 72.

Das Ion der Masse 223 entsteht wohl aus einem an der Amidgruppe ionisierten Molekül (19) durch Übertragung eines Wasserstoffs von der Amino-

gruppe (19 → 20), wodurch die folgende $\text{CH}_2 = \text{NH}$ -Eliminierung zu 21 begünstigt wird:



Das Ion der Masse 72 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$) könnte durch Spaltung der Bindung a gebildet werden (16 → 22):



Das Vorhandensein eines Ions der Masse 110 zeigt an, daß in kleinem Maß thermische Zersetzung zu Brenzcatechin erfolgte.

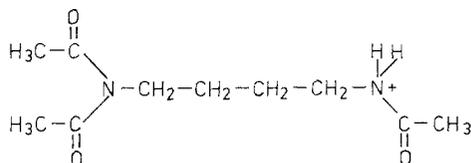
Die Gegenwart des Ions der Masse 236 scheint uns nur so deutbar zu sein, daß möglicherweise noch eine weitere kleine Beimengung in der Paucinprobe vorhanden war, in der eine der phenolischen Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt ist.

Die Ionen der Masse 418, 376, 334 und 292 im Spektrum der Peracetylverbindung 4 entsprechen dem sukzessiven Verlust von Ketenmolekülen. Das Vorhandensein von Ionen der Masse 432 muß auf die Beimengung zurückgeführt werden, in der eine der phenolischen Hydroxylgruppen durch OCH_3 ersetzt ist. Aus diesen Molekülionen leiten sich die durch Ketenabspaltung entstehenden Fragmente der Masse 390, 348 und 306 ab.

Vom Säureteil der Verbindung stammen die Ionen der Masse 264, 247, 222, 205, 180, 163, 162 und 134: Das Ion der Masse 264 entspricht dem Diacetat der Kaffeesäure. Daraus werden durch Ketenverlust das Monoacetat (m/e 222) und die Säure (m/e 180) gebildet. Aus diesen Ionen entstehen durch $\cdot\text{OH}$ -Abspaltung die Fragmente der Masse 247, 205 und 163. Das Ion der Masse 162 wird offenbar durch Wasserabspaltung aus der Säure oder einem analogen Fragment gebildet.

Das Bruchstück der Masse 112 entspricht einem Acetylderivat des Ions der Masse 70 im Spektrum des Paucins (Abb. 6). Es kann durch Ketenverlust zu diesem Bruchstück weiter zerfallen.

Das Ion der Masse 215 hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$. Es muß demnach die Strukturformel 23 besitzen.



23

Durch Kettenverlust entsteht daraus das Ion der Masse 173, das durch nochmalige Kettenabspaltung ein Bruchstück der Masse 131 liefert.

Hauptspaltungsprodukt ist das Acetylkation der Masse 43, das aus den verschiedenen Acetylresten entsteht.

Zu klären war nur noch die Frage, ob Paucin *cis*- oder *trans*-Struktur hat. Hierüber gab das Kernresonanzspektrum des Acetates von Paucin Auskunft: Aus dem Auftreten der Resonanzsignale der olefinischen Protonen bei 6,33 und 6,48 δ bzw. 7,48 und 7,64 δ und einer Kopplungskonstante von 15,5 Hz ergab sich, daß Paucin *trans*-konfiguriert ist.

Paucin ist ein Peptidalkaloid, das der gleichen Klasse von Alkaloiden angehört wie das Subaphyllin, in dem Putrescin amidartig mit der Ferulasäure (4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure) verknüpft ist⁸.

Wahrscheinlich handelt es sich bei der wiederholt erwähnten Beimengung in unserer Paucinprobe um Subaphyllin.

Die Struktur eines weiteren Alkaloids dieses Typs wurde kürzlich von *Stoessl et al.* aufgeklärt⁹: Es handelt sich hierbei um ein 2-Hydroxyputrescin, das ebenfalls peptidartig mit der Ferulasäure verknüpft ist.

Peptidartig gebundenes Putrescin ist ferner in den Alkaloiden Oncinotin, Iso-oncinotin¹⁰ und Palustrin¹¹ aufgefunden worden.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Aufnahme von Massenspektren

Alle Massenspektren wurden mit einem Varian CH 4-Gerät mit Hilfe eines heizbaren Direkteinführungssystems aufgenommen.

⁸ A. A. *Rjabinin* und E. M. *Iljina*, Ber. Akad. Wiss. USSR **67**, 513 (1949); Chem. Abstr. 1455 (1950).

⁹ A. *Stoessl*, R. *Rohringer* und D. J. *Samborski*, Tetrahedron Letters **33**, 2807 (1969).

¹⁰ M. M. *Badawi*, A. *Guggisberg*, P. van den *Broek*, M. *Hesse* und H. *Schmid*, Helv. Chim. Acta **51**, 1813 (1968).

¹¹ C. *Mayer*, W. *Trueb*, J. *Wilson* und C. H. *Eugster*, Helv. Chim. Acta **51**, 661 (1968).

Die in den Abbildungen der Massenspektren eingezeichneten Summenformeln der einzelnen charakteristischen Peaks wurden durch „peak matching“ mit einem Varian SM 1 B-Gerät ermittelt.

Als Referenzsubstanz diente Perfluorkerosin (PFK).

Acetylierung des Paucins

Herstellung des Pentaacetates (4)

10,0 mg Paucin wurden in 1 ml Essigsäureanhydrid suspendiert. Nach Zugabe eines Tropfens Eisessig rührte man bei einer Temp. zwischen 50 und 80° solange, bis eine klare Lösung entstanden war (24 Std.). Nach Entfernen des überschüssigen Ac_2O wurde der ölige Rückstand in $CHCl_3$ aufgenommen, zuerst mit 2*n*- $NaHCO_3$, dann mit H_2O neutral gewaschen. Der Rückstand des Chloroformauszuges, 13,1 mg (71% d. Th.), bestand aus peracetyliertem Paucin.

Herstellung des Tetraacetates

Peracetyliertes Paucin ließ sich durch Umkristallisation aus Äthanol—Wasser-Gemisch unter Verlust einer Acetylgruppe in ein weißes kristallines Produkt, Schmp. 192—193°, überführen.

Herstellung des Triacetates (5)

Zur Sublimation des peracetylierten Paucins wurde ein 30 cm langes Glasrohr benutzt, das in einem elektrischen Ofen steckte, der ein kontinuierliches Temperaturgefälle gewährleistete. Bei 230° sublimierte im Hochvak. (0,01 Torr) unter teilweiser Zersetzung das Paucintriacetat ab; Schmp. 173—174°.

Peracetylierung von Putrescin: 10 mg Putrescin wurden mit 1 ml Ac_2O und 1 Tropfen Eisessig 30 Min. auf 80° erhitzt. Nach 12stdg. Rühren bei 50° wurde das überschüssige Ac_2O im Vak. abdestilliert und mit 1 ml H_2O versetzt. Der nach Abdunsten des Wassers erhaltene Rückstand bestand nach Aussage des Massenspektrums aus dem Tetraacetat. Bei Erhitzen mit Äthanol—Wasser entstand daraus das Diacetat.

Hydrierung des Paucins

In einen Kolben wurden 5 ml Wasser, eine Spur PtO_2 und 1 Tropfen konz. HCl gegeben und an eine Hydrierapparatur angeschlossen. Nachdem der Katalysator durch das Wasserstoffgas aktiviert war, wurden etwa 2 mg Paucindihydrochlorid hinzugegeben und 15 Min. hydriert. Nach dem Filtrieren wurde eingedampft. Der Rückstand bestand aus Dihydropaucindihydrochlorid.

Die Acetylierung des hydrierten Produktes geschah analog der des Paucins.

Hydrolyse des Paucins

50 mg Paucin wurden mit 10 ml 40proz. KOH zum Sieden erhitzt und das durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte Putrescin mit dem entstehenden

Wasserdampf in 2 ml HCl (1 : 1) destilliert. Der Schmp. des isolierten Putrescindihydrochlorids betrug 306—307°¹².

Die alkalisch-wäßr. Lösung des Hydrolyseversuches wurde vorsichtig angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherphase bestand aus Kaffeesäure, Schmp. von 187°¹³.

¹² C. Naegeli und P. Lendorff, *Helv. Chim. Acta.* **15**, 56 (1932).

¹³ K. Gorter, *Ann. Chem.* **359**, 217 (1908).