

## ÜBER YOHIMBIN (Dritte Mitteilung)

VON

J. P. WIBAUT UND Fräulein A. J. P. VAN GASTEL.

Beim Erhitzen von Yohimbin  $C_{19}H_{22}N_2$   $\left\{ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ OH \end{array} \right.$  oder von Yohimboasäure erhielten Mendlik und Wibaut <sup>1)</sup> drei Dehydrierungsprodukte: Yobyrin  $C_{19}H_{16}N_2$ , „Dihydroyobyrin“  $C_{19}H_{20}N_2$  und Ketoyobyrin  $C_{20}H_{16}ON_2$ , welche noch die Mehrzahl der Kohlenstoffatome des Yohimbins erhalten. Zu derselben Zeit erschien eine Mitteilung von Hahn und Schuch <sup>2)</sup>, in der diese Forscher erwähnen, dass verschiedene Handelspräparate ausser Yohimbin auch Isoyohimbin enthalten. Weil also eine Unsicherheit bezüglich der Reinheit unseres Ausgangsmaterial vorlag, haben wir das von Mendlik und Wibaut benutzte Präparat von Yohimbin-Chlorhydrat näher untersucht; es wurde gefunden, dass dieses Präparat hauptsächlich aus dem Salz einer Base besteht, welche in ihren Eigenschaften mit dem Isoyohimbin von Hahn und Brandenburg <sup>3)</sup> übereinstimmt; auch ein Handelspräparat anderer Herkunft erhielt nach unseren Erfahrungen Isoyohimbin als Hauptbestandteil.

Die oben erwähnten Produkte sind daher wohl in der Hauptsache durch Dehydrierung des Isoyohimbins entstanden. Übrigens haben wir immer dieselben Dehydrierungsprodukte erhalten, unabhängig von der Reinheit des Ausgangsmaterials. Es ist daher anzunehmen, dass bei der Dehydrierung von reinem Yohimbin dieselben Produkte entstehen werden, was dadurch bestätigt wird, dass Mendlik und Wibaut diese Produkte auch bei der Dehydrierung der Yohimboasäure erhalten haben. Auch Barger und Scholz <sup>4)</sup> erwähnen, dass die Dehydrierung sowohl mit Yohimbin, oder Yohimboasäure als auch mit den Nebenalkaloïden vorgenommen werden kann und zu identischen Produkten führt. Nach unseren Erfahrungen sind die Ausbeuten namentlich an Ketoyobyrin geringer, wenn man ein unreines Handelspräparat von Yohimbin-Chlorhydrat als Ausgangsmaterial benutzt.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. 50, 91 (1931).

<sup>2)</sup> Ber. 63, 1640 (1930).

<sup>3)</sup> Ber. 60, 669 (1927).

<sup>4)</sup> Helv. Chim. Acta 16, 1343 (1933).

Barger und Scholz<sup>4)</sup> haben das Yobyrin ebenfalls analysiert und gefunden, dass diese Substanz nicht die von Mendlik und Wibaut vorgeschlagene Formel  $C_{19}H_{18}N_2$  besitzt sondern der Formel  $C_{19}H_{16}N_2$  entspricht. Wir können diese Angabe bestätigen. Wie schon in der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt wurde, ist es nicht leicht diese Substanz analysenrein zu erhalten; wir haben deshalb unseres Yobyrin-Praeparat nochmals einer sorgfältigen Reinigung unterworfen und finden, dass die Analyse am besten auf die Formel  $C_{19}H_{16}N_2$  stimmt. Für den Schmelzpunkt der reinen Substanz finden wir  $217^{\circ}$ — $218^{\circ}$ ; Barger und Scholz geben  $218^{\circ}$ — $219^{\circ}$  an.

Deshalb muss die bei  $170^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_{19}H_{20}N_2$ , welche Mendlik und Wibaut als ein Dihydroxyobyrin betrachteten, in Übereinstimmung mit Barger und Scholz als *Tetrahydroxyobyrin* bezeichnet werden.

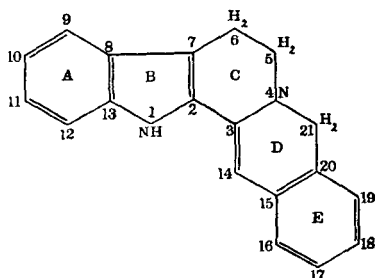
Unsere Auffassung, dass Yobyrin und Tetrahydroxyobyrin dehydrierte Produkte sind, wird durch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung bestätigt. Dabei wird das Yobyrin in eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{26}N_2$  übergeführt, welche als Dekahydroxyobyrin zu bezeichnen ist. Dagegen werden bei der katalytischen Hydrierung des Tetrahydroxyobyrins nur vier Wasserstoff-Atome aufgenommen, wobei ein Octahydroxyobyrin von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}N_2$  entsteht.

Wenn man sich im Yohimbin  $C_{19}H_{22}N_2$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{OH} \end{array} \right.$  die Carboxymethylgruppe und die Hydroxylgruppe von einem Wasserstoffatom ersetzt dächte, würde eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}N_2$  entstehen, welche als die Stammsubstanz des Yohimbins zu betrachten wäre. Für diese bis jetzt unbekannte Verbindung schlugen Mendlik und Wibaut den Namen Yobin vor. Das jetzt erhaltene Octahydroxyobyrin ist in der Zusammensetzung mit diesem Yobin identisch; es ist aber möglich, dass im Octahydroxyobyrin andere Kohlenstoffatome hydriert sind als im Yohimbin selbst.

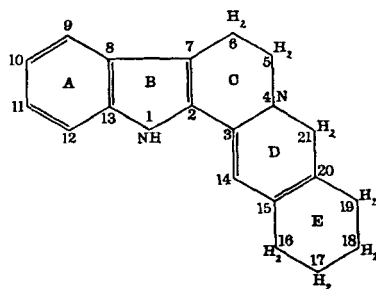
Das Dekahydroxyobyrin enthält zwei Wasserstoffatome mehr als die Stammsubstanz des Yohimbins. Dies würde darauf hindeuten dass im Yohimbin-Molekül eine reduzierbare Doppelbindung vorkommt. Wir haben versucht ein reines Praeparat von Isoyohimbin (Schmelzpunkt  $239^{\circ}$ — $240^{\circ}$ ) katalytisch zu reduzieren, aber ohne Erfolg, obwohl die Bedingungen mehrfach abgeändert wurden (Katalysator: Platinoxid nach Adams, Lösungsmittel, Eisessig; die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und einer at Wasserstoffdruck oder bei 3 at und  $65^{\circ}$ , schliesslich bei  $100^{\circ}$  und 65 oder 125 at ausgeführt; in keinem Falle konnte ein Reduktionsprodukt gefasst werden).

Die Struktur der Dehydrierungsprodukte des Yohimbins ist durch die ausgezeichneten Untersuchungen von Barger und Scholz aufgeklärt worden. Nachdem diese Forscher festgestellt hatten, dass die von mehreren Forschern bei der Zersetzung des Yohimbins erhaltene

Substanz  $C_{12}H_{10}N_2$  identisch ist mit Harman<sup>5)</sup>, haben sie eine Anzahl Abbauprodukte des Yobyrins, des Tetrahydroyobyrins und des Ketoyobyrins dargestellt, wodurch das Ringsystem der beiden erstgenannten Substanzen völlig aufgeklärt wird. Die von Barger und Scholz<sup>4)</sup> vorgeschlagene Konstitutionsformeln sind folgende:



YOBYRIN



TETRAHYDRO - YOBYRIN

Da das Ketoyobyrin noch sämtliche Kohlenstoffatome des Yohimboasäure enthält, nahmen Mendlik und Wibaut<sup>1)</sup> an, dass die Ketogruppe des Ketoyobyrins der Carboxylgruppe der Yohimboasäure entspricht. Barger und Scholz<sup>4)</sup> nehmen an, dass ein Ringschluss nach Atom 1 stattgefunden hat, weil Mendlik und Wibaut<sup>1)</sup> aus Diacetyl-yohimbin kein Ketoyobyrin gewinnen konnten. Für die Haftstelle der Carboxylgruppe wird von Barger und Scholz<sup>4)</sup> auf Grund der Abbauprodukte des Ketoyobyrins C-Atom 16 angenommen. Dabei entsteht nämlich neben der schon von Mendlik und Wibaut aufgefundenen 2,3-Dimethylbenzoesäure (Atome 14—21), das Norharman (Atome 1—13). Dieses bedeutsame Ergebnis erhielten Barger und Scholz dadurch, dass sie das Ketoyobyrin durch Kaliumhydroxyd in Amylalkohol spalteten.

Die Schlussfolgerungen von Barger und Scholz<sup>4)</sup> finden eine Bestätigung in den Ergebnissen von G. Hahn, Kappes und Ludewic<sup>6)</sup>. Diese Forscher erhielten aus Yohimbin durch Einwirkung von Bleitetraacetat bei 50—80° ein Dehydrierungsprodukt, das Tetradehydroyobin  $C_{21}H_{22}N_2O_3$ . Diese Base wurde durch Kaliumhydroxyd in Amylalkohol gespalten, wobei m-Toluylsäure und Harman entstand. Dieses Ergebnis beseitigt den Einwand, welcher gegen die Anwendung der Dehydrierungsmethode mit Selen für die Konstitutionsbestimmung des Yohimbins erhoben werden könnte. Es kann jetzt kein Zweifel mehr bestehen, dass das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des Yobyrins, wie es aus der Konstitutions Bestimmungen von Barger und Scholz<sup>4)</sup> hervorgeht, auch im Yohimbin anwesend ist.

Barger und Scholz<sup>4)</sup> haben übrigens die m-Toluylsäure und das Tetrahydroyobyrin schon als Spaltungsprodukt des Yohimbins oder

<sup>5)</sup> J. Chem. Soc. 1933, 614.

<sup>6)</sup> Ber. 67, 686 (1934).

der Yohimboasäure bei der Zersetzung durch überhitzten Wasserdampf oder bei der Kalischmelze erhalten.

Aus alledem geht hervor, dass die Carboxylgruppe im Yohimbin am C-Atom 16 sitzt. Dann enthält das Ketoyobyrin einen Siebenring. Barger<sup>7)</sup> bemerkt mit Recht, dass für die Existenz dieses Siebenringes ein direkter Beweis erwünscht wäre.

Die Betrachtung eines Modells lehrt, dass der Siebenring ohne grosse Spannung zustande kommen kann, was mit der Anwesenheit der partiell hydrierten Ringe D und C zusammenhängt.

### Experimenteller Teil.

#### *Isolierung des Isoyohimbins.*

Aus einem Handelspräparat von Yohimbin-Chlorhydrat wurde mittels wässrigem Ammoniak eine Base isoliert, welche bei 235—236° unter Zersetzung schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol erhöhte sich der Schmelzpunkt der Hauptmasse um 4°, und blieb konstant bei 239—240°. Hahn und Brandenburg<sup>3)</sup> geben als Schmelzpunkt von Isoyohimbin 239—240° an.

Die Isolierung von Isoyohimbin kann einfacher und mit besserer Ausbeute über das Weinsäure-Salz ausgeführt werden. Das Yohimbin-Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 286—287° wurde in wässrigem Alkohol gelöst und mit der doppelt so grossen Menge Weinsäure als berechnet, kurze Zeit gekocht. Aus der abgekühlten Lösung fallen weisse körnige Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Aethanol konstant bei 252—253° schmolzen. Die aus diesem Salz isolierte Base schmolz bei 238—239° und nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünnten Methanol war der Schmelzpunkt bei 239—240° konstant.  $[\alpha_D]$  in 1% Pyridinlösung = 108.5°. Dieser Wert stimmt mit der Angabe von Hahn und Just<sup>8)</sup> für Isoyohimbin überein.

Auf diese Weise wurde das Isoyohimbin aus Handelspräparaten von verschiedener Herkunft isoliert.

Zur weiteren Charakterisierung des Isoyohimbins haben wir aus der Base die *Isoyohimboasäure* bereitet und aus dieser Säure den Aethyl- und Methylester dargestellt.

5 g Isoyohimbin wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 10%-igen Kaliumhydroxyd während  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei alles in Lösung ging; die gelbgefärbte Lösung roch nach Indol. Nach Abkühlung wurde Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt, bis auf die Hälfte des Volumens eingedampft, und mit wässrigem Ammoniak versetzt, wodurch Trübung eintrat. Nach Abkühlen wurden 3.25 Gramm einer krystallinischen Substanz erhalten; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol 268—269° (Isoyohimboasäure).

<sup>7)</sup> Ber. 67, 1124 (1934).

<sup>8)</sup> Ber. 65, 714 (1932).

<i>Analyse</i> :	4.066 mg Subst. $\Rightarrow$ 2.60 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 9.91 mg $\text{CO}_2$ .
	4.026 mg Subst. $\Rightarrow$ 2.60 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 9.84 mg $\text{CO}_2$ .
<i>Berechnet</i>	für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ : C = 67.03 %, H = 7.26 %.
	für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ : C = 70.6 %, H = 7.06 %.
<i>Gefunden</i> :	C = 66.47 %, H = 7.15 %.
	C = 66.66 %, H = 7.22 %.

Diese Analysen stimmen überein mit dem Befunde von Hahn und Brandenburg<sup>3)</sup>. Das Krystallwasser ist sehr fest im Molekül gebunden, denn nach zweistündigen Erhitzen auf 105° im Hochvakuum ergab die Analyse C = 66.47 %, H = 7.13 % und der Schmelzpunkt war 269—270°. Die Ausbeute betrug 73 %.

1 g der Isosäure wurde in 75 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, während einer halben Stunde trockenes Salzsäure-Gas eingeleitet und danach wieder eine halbe Stunde erhitzt. Aus der eingengten Lösung krystallisierte das salzsaure Salz des Isoyohimbins mit dem Schmelzpunkt 298—299°. Die durch Fällung mittels wässrigem Ammoniak erhaltene freie Base hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnten Methanol den Schmelzpunkt 239—240°. Die Ausbeute betrug 50 %. Eine Lösung dieses Körpers in Pyridin war optisch inaktiv. Das Produkt war also razemisiert.

<i>Analyse</i> :	4.156 mg Subst. $\Rightarrow$ 2.68 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 10.86 mg $\text{CO}_2$ .
	4.256 mg Subst. $\Rightarrow$ 2.79 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 11.05 mg $\text{CO}_2$ .
<i>Berechnet</i>	für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$ : C = 71.18 %, H = 7.34 %.
<i>Gefunden</i> :	C = 71.26 %, H = 7.21 %.
	C = 70.81 %, H = 7.33 %.

In ähnlicher Weise wurde der Aethylester dargestellt. Das salzsaure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 299—300°, während der Aethylester den Schmelzpunkt 202—204° hat.

Hahn und Brandenburg<sup>3)</sup> geben für den Schmelzpunkt des Esters 243° an. Aus der Analyse geht aber hervor, dass unseres Praeparat ein Molekül Krystalwasser enthält.

<i>Analyse</i> :	4.470 mg Subst. $\Rightarrow$ 3.06 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 11.21 mg $\text{CO}_2$ .
	3.989 mg Subst. $\Rightarrow$ 2.74 mg $\text{H}_2\text{O}$ , 10.00 mg $\text{CO}_2$ .
<i>Berechnet</i>	für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ : C = 68.39 %, H = 7.74 %.
	für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$ : C = 71.74 %, H = 7.61 %.
<i>Gefunden</i> :	C = 68.40 %, H = 7.66 %.
	C = 68.37 %, H = 7.68 %.

Das Kristallwasser ist sehr fest gebunden; nach achtstündigen Erhitzen auf 100° im Hochvakuum ergab die Substanz folgende Analyse Zahlen:

C = 70.16 %, H = 7.40 %.
C = 70.27 %, H = 7.17 %.

Zusammenfassend kann daher aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass die von uns untersuchten Handelspräparate hauptsächlich aus einer Base bestehen, die im Schmelzpunkt und in der optischen Drehung mit Isoyohimbins übereinstimmt.

Nachstehend sind die Untersuchungsergebnisse von Hahn und Mitarbeiter (I) und von uns (II) zusammengefasst.

	Zersetzungspunkt		Drehung einprozentige Lösung in Aethanol		Drehung einprozentige Lösungen in Pyridin	
	I	II	I	II	I	II
Isoyohimbin	239—240°	239—240°	57.1°	57.1°	108.8°	108.5°
„ Chlorhydrat	299—300°	298—299°	Drehung in Wasser			
Isoyohimboasäure	269—270°	268—269°	102.9°	63.3°	147°	—

*Yobyrin*  $\Rightarrow$  *Dekahydroyobyrin*.

Das angewandte Yobyrin wurde in warmem absoluten Methanol gelöst und soviel Wasser zugefügt, dass eine geringe Trübung entstand, die beim Umschütteln gerade verschwand. Nach kurzer Zeit krystallisiert Yobyrin in langen faserigen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 217—218° aus.

100 mg Yobyrin werden in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, der durch wiederholtes Ausfrieren und Destillieren über Chromsäure gereinigt worden war, mit 100 mg Platinoxid (nach Adams) versetzt und 12 Stunden lang mit Wasserstoff bei ungefähr 40° geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Platins wird mit Wasser verdünnt und mit Soda alkalisch gemacht. Es scheidet sich eine weisse Substanz ab, die aus Chloroform umkrystallisiert bei 223—224° schmelzende Krystalle ergibt. Diese Substanz wird gereinigt durch Auflösen in wasserfreiem Aethanol und Verdünnen mit soviel Wasser, dass eine geringe Trübung entsteht, welche beim Umschütteln gerade verschwindet. Nach kurzem Stehen fallen weisse Krystalle mit dem Schmelzpunkt 228—229° aus. Ausbeute 65 % der Theorie. Aus der soda-alkalischen Lösung können durch Ausschütteln mit Aether 20 mg Yobyrin zurückgewonnen werden.

Die Analyse dieses Dekahydroyobyrins mit dem Schmelzpunkt 228—229° ergab:

4.217 mg Subst.  $\Rightarrow$  3.48 mg H<sub>2</sub>O, 12.53 mg CO<sub>2</sub>.

4.279 mg Subst.  $\Rightarrow$  3.46 mg H<sub>2</sub>O, 12.67 mg CO<sub>2</sub>.

4.175 mg Subst.  $\Rightarrow$  3.08 mg H<sub>2</sub>O, 12.38 mg CO<sub>2</sub>.

Gefunden: C = 81.04 %, 80.76 %, 80.87 %.

H = 9.23 %, 9.05 %, 9.06 %.

Berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> C = 80.79 %, H = 9.28 %.

Zur Kontrolle wurde diese Substanz von neuem durch Sublimieren im Hochvakuum bei 200° gereinigt.

Das Sublimat ergab folgende Analyse-Zahlen:

4.125 mg Subst.  $\Rightarrow$  3.40 mg H<sub>2</sub>O, 12.20 mg CO<sub>2</sub>.

4.351 mg Subst.  $\Rightarrow$  3.53 mg H<sub>2</sub>O, 12.86 mg CO<sub>2</sub>.

C = 80.67 %, H = 9.22 %.

C = 80.61 %, H = 9.08 %.

0.300 mg Substanz in 2.951 mg Campher.  $\Delta$  = 13°.2. Konst. = 38.4.

Molekular Gewicht 296. Berechnet 282.

In einem vorläufigen Versuch wurde das Hydrierungsprodukt in der Form des Pikrats vom Schmelzpunkt 195—196° isoliert.

*Analyse:* 3.926 mg Subst.  $\rightarrow$  2.03 mg  $H_2O$ , 8.47 mg  $CO_2$ .  
 4.181 mg Subst.  $\rightarrow$  2.23 mg  $H_2O$ , 9.01 mg  $CO_2$ .  
 5.731 mg Subst.  $\rightarrow$  0.676 cm<sup>3</sup>  $N_2$ , 21°, 760 mm.  
 5.718 mg Subst.  $\rightarrow$  0.665 cm<sup>3</sup>  $N_2$ , „ „

*Gefunden:* C = 58.84 %, 58.77 %.  
 H = 5.79 %, 5.97 %.  
 N = 13.68 %, 13.50 %.

*Berechnet* für  $C_{19}H_{26}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_2$ : C = 58.80 %, H = 5.72 %, N = 13.70 %.

Dieses Pikrat ergab, gemischt mit dem Pikrat aus der freien Base mit dem Schmelzpunkt 228—229°, keine Depression.

### *Tetrahydroxybyrin $\rightarrow$ Octahydroxybyrin.*

Die Hydrierung verläuft langsam und gelingt nur in sehr reinem Eisessig, nicht in Alkohol, in dem Chlorwasserstoff gelöst ist. 200 mg Tetrahydroxybyrin wurden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 200 mg Platinoxid versetzt und während 8 Stunden geschüttelt. Darauf wurde noch 20 mg Platinoxid zugefügt und 2 Stunden lang bei etwa 40° C geschüttelt. Nachdem mit Soda alkalisch gemacht worden war, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, welcher sich rot färbte; dann wurde die alkalische Lösung mit Natronlauge gesättigt und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Aus den gesamten getrockneten Aetherlösungen wurden 75 mg einer gelblich weissen Substanz mit dem Schmelzpunkt 177—178° erhalten und ausserdem ein rotgefärbtes Öl, das in Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisierte eine weisse Substanz mit dem Schmelzpunkt 175—176° (12 mg) welche sich nach Reinigung mit der Hauptmenge identisch zeigte. Nachdem die Hauptmasse nochmals aus Aether umkrystallisiert worden war, blieb der Schmelzpunkt 177—178°. Aus den Analysen ging hervor, dass das Produkt noch nicht ganz rein war, deshalb wurde die Substanz im Hochvakuum bei 136° sublimiert. Der Schmelzpunkt blieb 177—178°, aber die Substanz war ganz weiss geworden.

*Analyse:* 3.854 mg Subst.  $\rightarrow$  2.96 mg  $H_2O$ , 11.54 mg  $CO_2$ .  
 3.778 mg Subst.  $\rightarrow$  2.86 mg  $H_2O$ , 11.33 mg  $CO_2$ .

*Gefunden:* H = 8.56 %, 8.47 %; C = 81.66 %, 81.79 %.

*Berechnet* für  $C_{19}H_{24}N_2$ : H = 8.57 %, C = 81.54 %.

In einem anderen Versuche wurde das Tetrahydroxybyrin während 8 Stunden bei 100° unter einem Druck von 75 at hydriert.

Das Resultat war genau dasselbe wie bei der Hydrierung unter einem Druck von 0.5 at bei 40° C. Die etwas gelb gefärbte Substanz wurde im Hochvakuum bei 136° sublimiert. Der Schmelzpunkt war 177—178°. Der Mischschmelzpunkt mit dem oben beschriebenen Produkt ergab keine Depression.

Das Pikrat des Octahydroxybyrins schmilzt bei 220—221°.

### *Reindarstellung des Yobyryns.*

Die bei der Dehydrierung mit Selen erhaltene und nach Mendlik und Wibaut gereinigte Substanz wurde im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 160—170° sublimiert; der Schmelzpunkt blieb 217—218°.

*Analyse*: 3.892 mg Subst.: 2.08 mg H<sub>2</sub>O und 11.99 mg CO<sub>2</sub>.

3.886 mg Subst.: 2.07 mg H<sub>2</sub>O und 11.97 mg CO<sub>2</sub>.

*Gefunden*: C = 84.02 %, 84.01 %; H = 5.98 %, 5.96 %.

*Berechnet* für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>; C = 83.78 %, H = 5.93 %.

Alle Schmelzpunkte sind mit kurzen Thermometern bestimmt worden; die Mikroanalysen wurden von Herrn P. J. Hubers ausgeführt.

### **Zusammenfassung.**

1. Die untersuchten Handelspräparate von Yohimbin bestehen hauptsächlich aus einer Base, die im Schmelzpunkt und in der optischen Drehung übereinstimmen mit Isoyohimbin.

2. Das Yobyryn, welches Mendlik und Wibaut durch Dehydrierung von Yohimbin erhielten, hat die Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> in Übereinstimmung mit Barger und Scholz.

3. Bei der katalytischen Hydrierung wird das Yobyryn C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> übergeführt in Dekahydroyobyryn C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> während das Tetrahydroyobyryn C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> in Octahydroyobyryn C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> übergeführt wird.

Amsterdam, *Organisch-chemisch Laboratorium der Universität.*  
October 1934.

(Reçu le 10 oct. 1934).