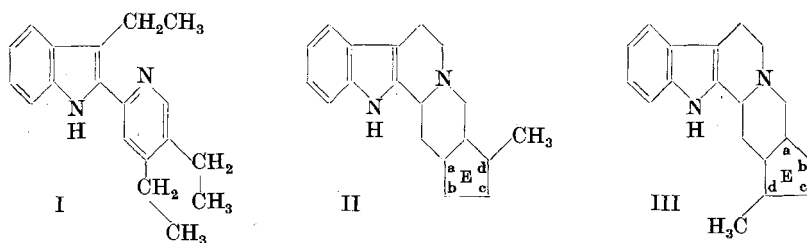


120. Beitrag zur Konstitution des Corynantheins

von P. Karrer, R. Schwyzer und A. Flam.

(2. III. 51.)

Der Ring E des Corynantheins ist noch nicht aufgeklärt^{1) 2) 3)}. Wir haben nunmehr durch Chromsäureoxydation festgestellt, dass Corynanthein eine C—CH₃-Gruppe enthält. Diese Methylgruppe kann nur ihren Sitz im Ring E haben, da die Selendehydrierung von Corynanthein zu Corynanthyrin (I) (= Alstyrin⁴) = Corylin⁴) geführt hatte¹⁾. Demnach kommen für das Corynanthein-Gerüst die Formulierungen II und III in Frage; in diesen sind im Ring E die veresterte Carboxyl- und die dazu β -ständige OCH₃-Gruppe²⁾ unterzubringen, ferner die Doppelbindung²⁾.



Die Carboxylgruppe könnte die Stellungen a, b, c oder d im Ring E einnehmen, die Methoxylgruppe Stellung b oder c; Versuche sind im Gang, um zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zu entscheiden. Die Formeln II und III geben eine zwanglose Deutung für die Bildung von Corynanthyrin bei der Selendehydrierung.

Corynanthein lässt sich durch methanolische Kalilauge viel schlechter und langsamer zur Corynantheinsäure verseifen als Yohimbin zur Yohimbinsäure. Die veresterte Carboxylgruppe scheint demnach beträchtlich „sterisch“ gehindert zu sein⁵⁾.

¹⁾ P. Karrer & P. Enslin, Helv. **32**, 1390 (1949).

²⁾ A. Chatterjee & P. Karrer, Helv. **33**, 802 (1950).

³⁾ M. M. Janot & R. Goutarel, C. r. **231**, 152 (1950).

⁴⁾ P. Karrer & P. Enslin, Helv. **33**, 100 (1950).

⁵⁾ Anmerkung bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Mitteilung (C. r. **232**, 1305 (1951)) schreiben V. Prelog, M. M. Janot & R. Goutarel, dass sich im Corynanthein durch Oxydation nach Kuhn-Roth keine an C gebundene Methylgruppe nachweisen lasse. Diese Angabe ist, wie wir hier zeigten, unrichtig. Damit fällt auch die von den genannten Autoren vorgeschlagene Corynanthein-Formel dahin, die auch aus anderen Gründen unwahrscheinlich wäre.

Experimentelles.

Bei der $C \cdot CH_3$ -Bestimmung nach *Kuhn & Roth* wurden bei Corynanthein-hydrochlorid folgende Werte gefunden: CH_3 an C gebunden: 1,88 und 1,91% (Einwaagen 22,55 bzw. 35,94 mg Substanz; Verbrauch für die gebildete Essigsäure 2,83 bzw. 4,58 cm³ 0,01-n. NaOH). Ber. für 1 CH_3 -Gruppe 3,8%. Yohimbin lieferte unter denselben Verhältnissen praktisch keine Essigsäure.

Eine Kontrollbestimmung, ausgeführt im Mikrolaboratorium der ETH. (*S. Manser*), ergab 2,33% (C) CH_3 (14,129 mg Substanz, Verbrauch 2,193 cm³ 0,01-n. KOH).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

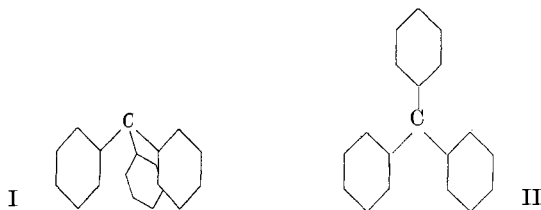
121. Über das Infrarotspektrum des freien Triphenylmethyl-Radikales

von Georg Karagounis.

(7. IV. 51.)

In der vorliegenden Arbeit wird, in Fortsetzung früherer Untersuchungen¹⁾ über die stereochemische Struktur des freien Triphenylmethyl-Radikals, der Versuch unternommen, aus der Zahl der im infraroten Spektrum auftretenden Absorptionsmaxima einen Schluss auf den sterischen Bau der genannten Molekel zu ziehen. Es ist zu erwarten, dass die Zahl der infrarot-aktiven Normalfrequenzen einer pyramidalen Form des Triphenylmethyls verschieden von der Zahl der Normalfrequenzen einer ebenen Form sein wird, weil das zentrale Kohlenstoffatom der Träger der stereochemischen Struktur ist.

Im folgenden haben wir die Symmetriegruppen der beiden Formen des Triphenylmethyls (pyramidale Form I und ebene Form II)



abgeleitet und die Zahl der infrarot-aktiven, der *Raman*-aktiven und der inaktiven Normalfrequenzen für drei spezielle Lagen der Phenylkerne,

¹⁾ G. Karagounis & T. Jannakopoulos, Z. physik. Ch. (B) **47**, 343 (1940), Messung von Dipolmomenten freier Radikale; G. Karagounis, Helv. **32**, 1841 (1949), Adsorptionsversuche zur Spaltung eines racemischen freien Radikals.