

387. Ernst Späth und Wilhelm Stroh: Zur Kenntnis des Calycanthins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien].

(Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Die Samen von *Calycanthus glaucus* und *floridus*, die zu den Gewürznelken-Sträuchern gehören, enthalten in reichlicher Menge ein Alkaloid, welchem G. R. Eccles¹⁾ den Namen Calycanthin beilegte. Genauer wurde diese Base von H. M. Gordin²⁾ untersucht. Er stellte eine Reihe von Salzen dar und bestimmte die Formel des freien Calycanthins zu $C_{11}H_{14}N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Das eine Stickstoffatom sollte sekundär und das zweite tertiär mit einer Methylgruppe gebunden sein. Bei der direkten Einwirkung von Jodmethyl auf Calycanthin erhielt dieser Autor neben anderen Produkten eine Verbindung, welcher er auffälligerweise die Formel $C_{24}H_{28}ON_3J + H_2O$ zuschrieb. Zur Erklärung dieses Ergebnisses nahm Gordin an, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl ein Stickstoffatom als Ammoniak austrete und ein Sauerstoffatom aus der Luft aufgenommen werde.

War die von Gordin aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2$ des Calycanthins richtig, so konnte man vermuten, daß zwischen dieser Base und den von W. H. Perkin jun. und seinen Mitarbeitern dargestellten 4-Carbolinen nahe verwandtschaftliche Beziehungen bestehen müßten, und es wäre denkbar gewesen, auf synthetischem Wege einen Beweis für die Konstitution des Calycanthins zu erbringen. Indes ist die von Gordin ermittelte Bruttoformel nicht richtig, sondern muß verdoppelt werden. Wir konnten dies in mehrfacher Weise zeigen: einmal durch die kryoskopische Methode in Campher, dann durch die Siedemethode in Benzol und schließlich durch das Verfahren von Bleier und Kohn. In allen Fällen erhielten wir Werte, die ungefähr auf die Formel $(C_{11}H_{14}N_2)_2$ stimmten. Die Jod-Bestimmung des krystallisierten Calycanthin-Jodhydrates, die mit den Angaben von Gordin übereinstimmt, zeigt, daß für das Calycanthin die Formel $C_{22}H_{28}N_4$ anzunehmen ist. Damit findet das eigenartige Ergebnis von Gordin, das dieser Autor bei der Methylierung des Calycanthins erhielt, eine teilweise Erklärung.

Nach Beschaffung der schwer erhältlichen Samen von *Calycanthus glaucus* und *floridus* werden wir über die Konstitution dieser Base Näheres berichten.

Beschreibung der Versuche.

Das von uns verwendete Calycanthin wurde aus etwa 1 kg Samen von *Calycanthus floridus* ungefähr entsprechend den Angaben von Gordin gewonnen. Zur Reinigung wurde das rohe Alkaloid in absol. Alkohol gelöst und mit einer Mischung von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure versetzt. Hierbei krystallisiert das Sulfat in Form feiner weißer Nadeln aus. Löst man dieses Salz in Wasser und versetzt mit verd. Lauge, so scheidet sich das freie Calycanthin zunächst amorph ab, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 245° , während Gordin im offenen Röhrchen $243-244^{\circ}$ findet.

1) Proc. Americ. Pharm. Assoc. 1888, 84 und 382.

2) Am. Soc. 27, 144, 1418 [1905], 31, 1305 [1909], 33, 1626 [1911].

Nun wurde nach einer Reihe Methoden das Molekulargewicht des Calycanthins bestimmt: 1. 0.0099 g Calycanthin (wasserfrei) gaben in 0.1406 g Campher 8.5° Gefrierpunkts-Erniedrigung. 2. 0.4659 g Calycanthin (wasserfrei) gaben in 17.59 g Benzol 0.20° Siedepunkts-Erhöhung. 3. 0.0193 g wasserfreies Calycanthin gaben im Apparat von Bleier und Kohn bei einer Konstante von 144.700 im siedenden Phenanthren (340°) und in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 12 mm einen Überdruck von 9 mm. $C_{11}H_{14}N_2$. Ber. M.-G. 174. — $C_{22}H_{26}N_4$. Ber. M.-G. 348. Gef. M.-G. 1. 331, 2. 354, 3. 310.

Zur Darstellung des Jodhydrates des Calycanthins wurde die freie Base in verd. Schwefelsäure gelöst und durch Jodkalium das kristallisierte Jodhydrat gefällt: 1. 0.3608 g des bei 130° im Vakuum getrockneten Salzes wurden in Wasser gelöst, mit reiner Pottasche das Calycanthin ausgefällt, klar filtriert, gut gewaschen, mit Salpetersäure angesäuert und mit $AgNO_3$ gefällt: 0.2789 g AgJ. 2. 0.4980 g desselben Jodhydrates gaben in der gleichen Weise 0.3895 g AgJ.

$C_{22}H_{26}N_4 \cdot 2HJ$. Ber. J 42.02. Gef. J 41.78, 42.29.

Auch die Stickstoff-Bestimmung stimmt mit der angenommenen Formel überein: 0.1607 g (des im Vakuum bei 130° getrockneten) Calycanthins: 22.8 ccm N (18°, 742 mm) (nach Dumas).

$C_{22}H_{26}N_4$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.25.

Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome erfolgte nach der Methode von Zerewitinoff, wobei Werte erhalten wurden, die annähernd auf zwei sekundäre Stickstoffatome stimmen:

0.1033 g des im Vakuum sublimierten Calycanthins ergaben 10.84 ccm Methan bei 18.5° und 755 mm.

$C_{22}H_{26}N_4(NH)$. Ber. 1 H 0.28. — $C_{22}H_{26}N_4(NH)_2$. Ber. 2 H 0.57. — Gef. H 0.44.

Wie schon Gordin feststellte, gehört das Calycanthin zu den besonders stark drehenden Substanzen. Im Folgenden haben wir die optische Aktivität in Äthylalkohol bestimmt.

0.1222 g des bei 100° getrockneten Calycanthins wurden in absol. Äthylalkohol auf 10.748 ccm gelöst: 1-dm-Rohr, $\alpha_D^{18} = +7.78^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +684.3^\circ$. — Gordin fand in Aceton $[\alpha]_D^{22} = +697.97^\circ$.

Methylierung des Calycanthins: Beim 14-stdg. Erhitzen des Calycanthins mit überschüssigem Jodmethyl in methyllkoholischer Lösung am Rückflußkühler blieb die Hauptmenge des Alkaloids unverändert. Bessere Resultate wurden in der folgenden Weise erzielt: 3 g des im Vakuum bei 130° getrockneten Calycanthins wurden mit 10 ccm Jodmethyl im evakuierten Rohr 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heißem Wasser gelöst, schwach ammoniakalisch gemacht und das unveränderte Calycanthin mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die wäßrige Lösung wurde eingengt, wobei das quaternäre Jodid kristallisierte. Die Ausbeute war 2.1 g. Das nicht quaternäre Produkt wurde von neuem methyliert und das angegebene Verfahren wiederholt, bis fast alles in das quaternäre Salz umgewandelt war. Die Reinigung dieser Verbindung erfolgte durch Lösen in absol. Alkohol und Ausfällen mit wasserfreiem Äther. Die Fällung ist anfangs amorph, wird aber nach einiger Zeit kristallinisch. Der Schmelzpunkt der bei 135° im Vakuum getrockneten Substanz lag bei 261–262° (unter schwacher Braunfärbung). Bei längerem Erhitzen auf 140° findet eine deutlich bemerkbare Abspaltung von Jodmethyl statt. Die Jod-Bestimmung weist wohl auf die Anwesenheit der Verbindung $C_{22}H_{26}N_4(CH_3)_2 \cdot 2CH_3J$, doch wird man weitere Beweise für diese Annahme erbringen müssen, sobald neues Material zur Verfügung steht.

0.2644 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.1906 g AgJ (nach Carius).

$C_{22}H_{26}N_4(CH_3)_2 \cdot 2CH_3J$. Ber. J 38.47. Gef. J 38.97.