

LITERATURVERZEICHNIS

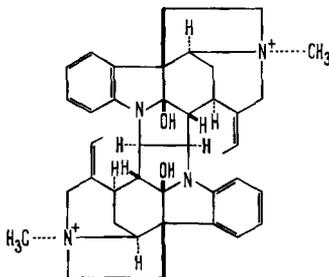
- [1] H. BARTELS & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **48**, 285 (1965).
 [2] Unveröffentlichte Resultate.
 [3] R. CURTI & U. COLOMBO, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3961 (1952).
 [4] A. H. BECKETT & P. ANDERSON, *J. Pharmacy Pharmacol.* **11**, 258T (1959).
 [5] H. ERLLENMEYER & H. BARTELS, *Helv.* **47**, 1285 (1964).
 [6] H. ERLLENMEYER & H. BARTELS, *Helv.* **47**, 46 (1964).
 [7] J. L. MORRISON, M. WORSLEY, D. R. SHAW & G. W. HODGSON, *Canad. J. Chemistry* **37**, 1986 (1959).
 [8] S. A. BERNHARD, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4946 (1952).
 [9] F. H. DICKEY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **35**, 227 (1949).
 [10] E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer, Berlin 1962.

32. Die Struktur des Alkaloids C-Calebassin

von M. Fehlmann, H. Koyama¹⁾ und A. Niggli

(18. XII. 64)

Strukturvorschläge für das biquartäre Calebassen-Alkaloid C-Calebassin²⁾ mit der Summenformel $C_{40}H_{48}O_2N_4^{++}$ sind von P. KARRER und Mitarbeitern [3] gemacht worden; einer Bestätigung bedurfte vor allem die Verknüpfung der beiden strychninartig gebauten Molekelhälften. Die Kristallstrukturbestimmung des Jodids $C_{40}H_{48}O_2N_4J_2 \cdot nH_2O$ hat nun – bis auf die hier nicht untersuchte Frage nach der absoluten Konfiguration – erwiesen, dass die in [3] angegebene Variante Ia (vgl. Strukturformel) zutrifft.

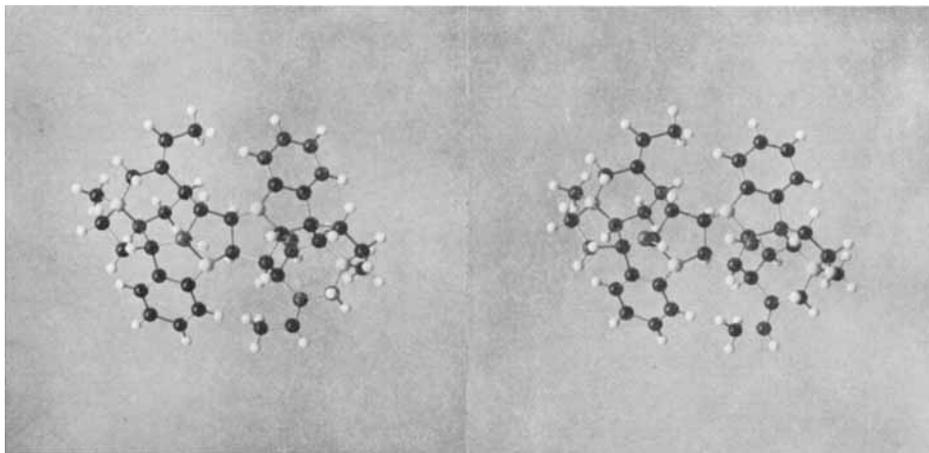


C-Calebassin-jodid kristallisiert mit 4 Formeleinheiten und n (vermutlich 2) Molekeln Kristallwasser pro Formeleinheit in einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 15,6_4$, $b = 17,8_4$, $c = 14,4_4$ Å; die Raumgruppe ist $P2_12_12_1 - D_{2h}^4$. Nach der WEISSENBERG-Mehrfachfilm-Methode wurden etwa 5000 unabhängige RÖNTGEN-Reflexe gemessen; aus den Intensitäten der etwa 1500 Reflexe niedrigster Ordnung konnten zunächst nach der PATTERSON-Methode die Lagen der Jodatome und anschliessend nach der Schweratom-Methode in dreidimensionalen FOURIER-Synthesen die Lagen aller C-, O- und N-Atome ermittelt werden. Zur Zeit beträgt der als Mass für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und auf Grund des Strukturmodells berechneten Intensitäten übliche sog. R -Wert 20%.

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Shionogi Research Laboratory, Fukushima-ku, Osaka (Japan).

²⁾ Synonima: C-Toxiferin II [1]; C-Strychnotoxin I [2].

Das Alkaloid-Ion besitzt zweizählige Drehungssymmetrie, die indessen in der Raumgruppensymmetrie der Kristallstruktur nicht zum Ausdruck kommt: alle Atome besetzen allgemeine Punktlagen, und die beiden an sich gleichgebauten Molekelhälften sind kristallographisch ungleichwertig. Die Figur zeigt eine Stereo-Aufnahme des Strukturmodells von C-Calebassin mit Blickrichtung entlang der zweizähligen Achse.



Stereo-Aufnahme des Strukturmodells von C-Calebassin

Die Verfeinerung des Strukturmodells, die in diesem fortgeschrittenen Stadium nun auch der – selbst für sehr kleine Kristalle nicht vernachlässigbaren – Absorption der verwendeten Cu-K α -Strahlung Rechnung zu tragen hat, ist noch im Gange; nach ihrem Abschluss sollen Einzelheiten bezüglich des RÖNTGEN-kristallographischen Vorgehens, der Bindungslängen und -winkel sowie des Kristallwassers in der Z. Krist. veröffentlicht werden.

Die Autoren sind den Herren Prof. Dr. P. KARRER und Prof. Dr. F. LAVES, sowie Herrn Prof. Dr. H. SCHMID für die Förderung dieser Arbeit; Herrn PD Dr. K. BERNAUER für die Herstellung der Kristallproben; Herrn Prof. Dr. E. HELLNER (Marburg) für die Ermöglichung von Rechenarbeiten auf einer IBM-704-Anlage; und der FRITZ HOFFMANN-LA ROCHE-STIFTUNG für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The crystal structure determination of C-calebassine iodide $C_{40}H_{48}O_2N_4I_2 \cdot nH_2O$ has shown that the structure of the alkaloid ion is in agreement with formula Ia, proposed by P. KARRER *et al.* [3] (cf. structure formula). As the refinement is still going on, further details will be published in Z. Krist.

Zürich, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. WIELAND, K. BAHR & B. WITKOP, *Liebigs Ann. Chem.* 547, 156 (1941).
- [2] TH. WIELAND & H. MERZ, *Chem. Ber.* 85, 731 (1952).
- [3] M. HESSE, H. HILTEBRAND, CH. WEISSMANN, W. VON PHILIPSBORN, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* 44, 2211 (1961).