

## 100. Die Kristallstruktur von Macrosalhin-bromid

von Hannelore Wulf und A. Nigghi

(15.III.67)

Die RÖNTGEN-Kristallstrukturbestimmung des von KHAN, HESSE & SCHMID [1] untersuchten quartären Alkaloids Macrosalhin – in Form des Bromids – hat die durch chemische Untersuchungen erzielten Ergebnisse bestätigt; darüberhinaus konnten einige weitere Züge der Stereochemie geklärt werden.

*Macrosalhin-bromid*  $C_{21}H_{27}O_2N_2Br$  kristallisiert mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen, nicht zentrosymmetrischen *Raumgruppe*  $P2_1$ ; die *Zellkonstanten* betragen  $a = 7,43 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,27 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,02 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 113^\circ 20'$ , und die röntgenographische *Dichte* errechnete sich zu  $1,48 \text{ g cm}^{-3}$ .

Auf dem «linearen Zählrohrdiffraktometer» der Fa. HILGER & WATTS<sup>1)</sup> wurden mit  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung 640 unabhängige Reflexe gemessen. Aus einer zweidimensionalen PATTERSON-Projektion  $P(u, v)$  konnten die ungefähren Lagen der Br-Ionen,

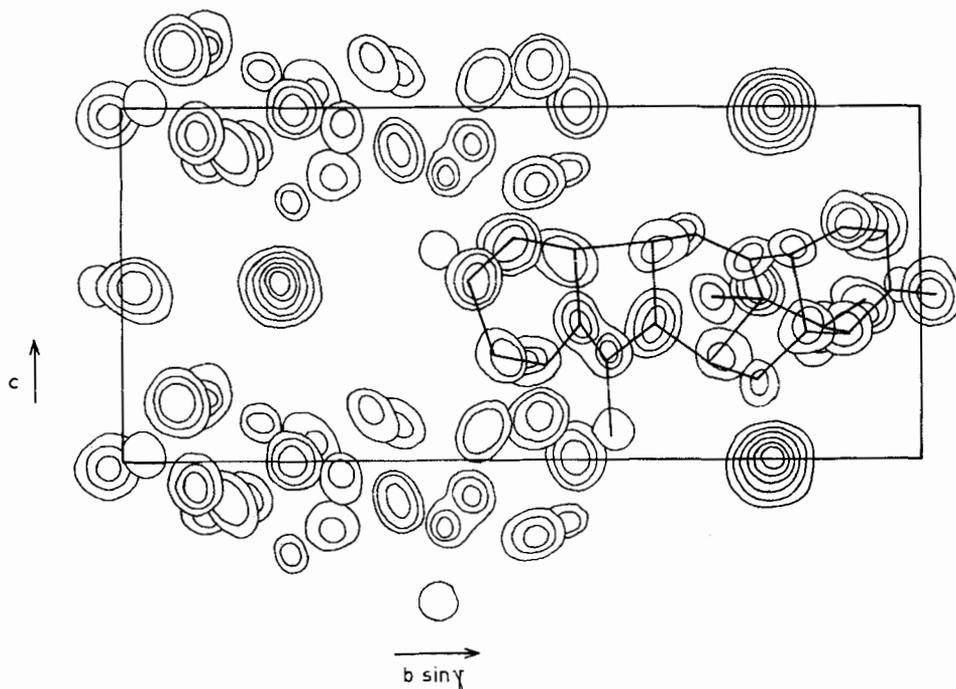


Fig. 1

<sup>1)</sup> Der MONSANTO-RESEARCH S.A., Zürich, sind wir für die Möglichkeit, die Intensitäten auf ihrem Diffraktometer zu messen, besonders zu Dank verpflichtet.

und anschliessend nach der *Schweratom-Methode* aus dreidimensionalen FOURIER-Synthesen die Lage der C-, O- und N-Atome ermittelt werden.

Fig. 1 zeigt die *räumliche Elektronendichteverteilung* einer Zelle längs [100] projiziert; Fig. 2 stellt die *idealisierte sterische Konstitutionsformel* dar.

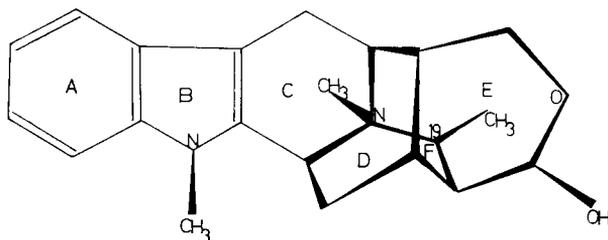


Fig. 2

Nach Bestätigung der chemischen Konstitutionsformel bestanden noch verschiedene Möglichkeiten für die räumlichen Lagen der OH-Gruppe, zweier CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie des Ring-O-Atoms (und damit für die Gestalt des Rings E). Der aromatische Sechsering A und der anschliessende Fünfring B liegen koplanar, wobei die Methylgruppe am dreiwertigen Stickstoff um etwa 10° nach vorne herausragt; die an den Kohlenstoff C(19) gebundene Methylgruppe liegt hinter, die Hydroxylgruppe vor der Zeichenebene; das Ring-Sauerstoffatom ist so gelagert, dass der Ring E die «Sesselform» annimmt.

Es scheint kein Kristallwasser vorhanden zu sein; allerdings reichte die verfügbare Substanzmenge nicht für die chemische Analyse aus. Zwischen benachbarten Molekeln, bzw. Ionen, konnte keine Wasserstoffbrücken-Bildung festgestellt werden, da der kleinste hierzu in Frage kommende Atomabstand mit etwa 4,5 Å noch zu gross ist.

Die *Verfeinerung* der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate ist im Gange; zurzeit beträgt der – als Mass der Übereinstimmung zwischen beobachteten und auf Grund des Strukturmodells berechneten Intensitäten übliche – *R*-Wert für alle 640 Reflexe 22%, für die 540 Reflexe mit von Null verschiedener, messbarer Intensität 16%. Nach Abschluss der Verfeinerung sollen weitere Einzelheiten wie Bindungslängen und -winkel an anderer Stelle veröffentlicht werden.

#### SUMMARY

The chemically elucidated structure of Macrosalpine, an alkaloid of *Alstonia macrophylla* WALL., has been confirmed by X-ray analysis, the remaining relative stereochemical questions having been at the same time resolved.

Institute für Kristallographie und Petrographie der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Z. M. KHAN, M. HESSE & H. SCHMID, *Helv.* 50, 1002 (1967).