

Wirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen gegenüber der Reaktion des Ammoniakzerfalls beobachtet und anschließend die Ergebnisse diskutiert.

Folicanthin, ein neues Alkaloid aus den Blättern des *Calycanthus floridus* L.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter und O. Svierak.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Das Hauptalkaloid der Samen verschiedener Calycanthaceen ist das Calycanthin. Da die Gewürznelkensträucher in Europa wohl gedeihen, wahrscheinlich aber infolge des Fehlens der zur Befruchtung notwendigen typischen Insektenwelt¹ eine Samenbildung nur sehr spärlich erfolgt, besteht hiermit auch keine Möglichkeit zur Gewinnung des Alkaloids.

Wir haben daher die Blätter des *Calycanthus floridus* auf einen etwaigen Alkaloidgehalt untersucht und nach einer Aufarbeitung, welche in der in Kürze erscheinenden ausführlichen Mitteilung beschrieben wird, in 0,4%iger Ausbeute (berechnet auf luftgetrocknete Blätter) ein säureempfindliches Alkaloid isoliert, für das wir den Namen *Folicanthin* vorschlagen.

Folicanthin besitzt den Schmp. 118 bis 119° (korr.) und ein großes optisches Drehvermögen von $[\alpha]_D^{21,5} = (-) 364,4^\circ$. Gemäß den Werten der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Bornylamin haben wir die Bruttozusammensetzung zu $C_{18}H_{23}N_3$ ermittelt (ber. C 76,83, H 8,24, N 14,93, M = 281,39; gef. C 76,88, H 8,02, N 14,84, M = 297). Die Base besitzt ferner zwei N—CH₃-Gruppen (ber. 10,69; gef. 11,00, 11,08) und kein nach *Zerewitinoff* bestimmbares aktives H-Atom; C-Methylgruppen sind nicht vorhanden. Das Alkaloid bildet sowohl mit Pikrinsäure als auch Pikrolonsäure in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrate und Pikrolonate (Schmp. 179 bis 180° u. Zers. und Schmp. 172° u. Zers.), deren Zusammensetzung den Verhältnissen 2 Base : 3 Pikrinsäure bzw. 2 Base : 3 Pikrolonsäure entspricht.

Aus genetischen Gründen war anzunehmen, daß das Alkaloid zur Gruppe der Carbolinalkaloide gehört. Wir konnten dies sowohl durch die Ergebnisse der Mikro-Zinkstaubdestillation als auch durch die saure Hydrolyse des Naturstoffs beweisen.

Die Zinkstaubdestillation des Alkaloids lieferte eine Verbindung, welche eine positive, aber verzögerte *Ehrlichsche* Reaktion (Rotbraun-

¹ *L. Diels*, Ber. dtsch. Bot. Ges. **34**, 758 (1916).

Rohr bei 100° erhielten wir in quantitativer Ausbeute eine Formylverbindung, welche mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran zum 1,7, ω -Trimethyltryptamin IV (ber. NCH_3 14,86; gef. 15,0) reduziert werden konnte; es war, wie erwartet, eine flüssige Verbindung. Der durch Zinkstaubdestillation erhaltenen Base kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution II zu.

Wir hatten versucht, diese Abbaubase auf zwei Wegen synthetisch zu erhalten. Der Umsatz von N-Methyl-N-o-tolylhydrazin mit γ -Aminobutyraldehyddiäthylacetal konnte unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht verifiziert werden, da unter den Bedingungen der *Fischerschen* Indolsynthese das Hydrazin weitgehend zerstört wird bzw. bei milder verlaufenden Kondensationsbedingungen eine Verseifung des Acetals nicht erreicht werden kann. Der eine von uns (*K. E.*)² hat seinerzeit zur Darstellung des 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolins die Diformylverbindung (V) synthetisiert; sie sollte bei der Reduktion mit LiAlH_4 die Verbindung (IV) ergeben. Der Versuch lieferte jedoch neben sehr wenig ω -monoformyliertem 7-Methyltryptamin² nur die Verbindung VI (ber. NCH_3 7,98; gef. 7,91). Ob zu dieser eigenartigen Reaktionsweise die Verbindung V Anlaß gibt, oder die Diformylverbindung des 7-Methyltryptamins vielleicht anders zu formulieren ist, wird einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Bei der Hydrolyse des Folicanthins oder seines Pikrats durch mehrtägiges Behandeln mit konz. HCl oder HCl 1 : 1 bei Zimmertemperatur entsteht wieder 1,7-Dimethyltryptamin (II) und eine kristallisierte Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (ber. C 65,43, H 7,32, N 12,72; gef. C 65,40, H 7,43, N 12,68). Diese Verbindung besitzt eine NCH_3 -Gruppe. Wir schlagen für sie die Struktur (III) eines 1-Methyl-7-oxymethyl-2-oxytryptamins vor. Wir werden in unserer ausführlichen Mitteilung weitere Beweise für diese Formulierung zu erbringen versuchen.

Auf Grund dieser Befunde und der analytischen Ergebnisse ist für Folicanthin die Strukturformel I anzunehmen. Es ist also ein Derivat des 4,5-Dihydro-3-carbolins, welches in Stellung 1 und 9 mit der übrigen Molekel weiter verknüpft ist, ein Umstand, der, genetisch gesehen, mit der von *G. Barger* und Mitarbeiter³ für Calycanthin vorgeschlagenen Formel im Einklang steht. In unserer ausführlichen Mitteilung hoffen wir auch über die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung des Folicanthins berichten zu können.

² J. Chem. Soc. London 1939, 510.