

Röntgenographische Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung von Evonin, einem Alkaloid aus *Evonymus europaea* L.*

Von

R. Libiseller und A. Preisinger

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Januar 1962)

Für das aus Samen von *Evonymus europaea* L. durch Umkristallisieren gewonnene Alkaloid—Chloroform-Addukt, wofür Identität in der Alkaloidkomponente mit der von *K. Doebel* und *T. Reichstein* isolierten Base C angenommen wurde, stimmten die bisher angenommenen Formeln nicht mit dem röntgenographisch ermittelten Molekulargewicht überein. Die daraus gefolgerte Uneinheitlichkeit des Untersuchungsmaterials ließ sich dünn-schicht-chromatographisch bestätigen. An reinen Evonin · CHCl₃-Kristallen (Raumgruppe P₄₁22 (P₄₃22)), $a_0 = 13,084_5$ Å, $c_0 = 50,336_9$ Å, $Z = 8$, $\rho = 1,362_6$) ergab sich röntgenographisch das Molekulargewicht von Evonin zu 764,6 in Übereinstimmung mit der Formel C₃₆H₄₅NO₁₇ (MG 763,73). Als Ursache für den schlechten Trenneffekt beim Umkristallisieren und für bisher fehlerhafte Summenformeln wurde Mischkristallbildung von Evonin mit Nebenalkaloiden in den Additionsverbindungen erkannt. Es wurden ferner von den Additionsverbindungen (Evonin + Nebenbasen) · C₂H₅J und Evonin · Aceton die Gitterkonstanten und Raumgruppen bestimmt.

Aus dem Samen von *Evonymus europaea* L. wurde, wie bereits ausführlich beschrieben¹, ein Alkaloidgemisch isoliert und daraus ein Alkaloid gewonnen, das durch sechsmaliges Umkristallisieren aus Chloroform—Petroläther gereinigt wurde. Die Base stellte eine Alkaloid—Chloroform-Additionsverbindung dar. Für die Alkaloidkomponente war die Formel C₃₁H₃₉NO₁₄ (MG 649,63) mit der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in guter Übereinstimmung. *K. Doebel*

* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *M. Pailer* und *R. Libiseller*, *Mh. Chem.* **93**, 403 (1962).

und *T. Reichstein*² hatten 1949 aus den Samen dieser Pflanze ein Alkaloid, das sie als Base C bezeichneten, isoliert und obige Summenformel als Näherungswert vorgeschlagen. Ein Vergleich der Analysen legte es nahe, die Identität der beiden Alkaloide anzunehmen. Aus dem Chlorgehalt und unter Annahme obiger Formel für das Alkaloid ergab sich für die Additionsverbindung $9 \text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_{14} \cdot 8 \text{CHCl}_3$. Auffällig bei der Formel dieser Additionsverbindung war das Verhältnis 9:8. Die Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{NO}_{16} \cdot \text{CHCl}_3$ mit dem Verhältnis 1:1 stand mit der Analyse ebenfalls in gutem Einklang, jedoch nicht mit der Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*. Es war daher von Interesse, das Molekulargewicht mit einer anderen Methode genauer zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurde die Verbindung röntgenographisch untersucht.

Die Bestimmung der Elementarzelle, der Raumgruppe und der Kristalldichte ergibt das Molekulargewicht nach der Formel: $\text{Molgew.} = V \cdot \rho \cdot N_L / Z$, wobei V das Volumen der Elementarzelle, ρ die Kristalldichte, N_L die *Loschmidtsche* Zahl und Z die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ist.

Röntgenaufnahmen eines Alkaloid-Chloroform-Einkristalles von tetragonalem Habitus, der durch Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther erhalten wurde, ergaben folgende Werte: $a_0 = 13,46_5 \text{ \AA}$, $c_0 = 48,09_0 \text{ \AA}$, Raumgruppe $P 4_1 22$ bzw. $P 4_3 22$, $\rho = 1,283_0$.

In diesen enantiomorphen Raumgruppen ist für Z nur 8 oder ein ganzzahliges Vielfaches möglich. Für das Molverhältnis Alkaloid:Chloroform sollte das Verhältnis 1:1 gefordert werden, so daß in der Elementarzelle mindestens 8 Alkaloid- und 8 Chloroformmoleküle enthalten sind. Bei diesem Verhältnis und $Z = 8$ ergab sich röntgenographisch ein Molekulargewicht für die Alkaloidkomponente von 722,8. Die Elementaranalyse ließ innerhalb ihrer Fehlergrenzen keine Formel für eine einheitliche Substanz zu, die auf das röntgenographisch bestimmte Molekulargewicht (722,8) zutreffen würde. Es mußte daher der Schluß gezogen werden, daß in der Additionsverbindung die Alkaloidkomponente keine einheitliche Substanz darstellt.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie konnte das Alkaloid als ein Gemisch, bestehend aus einer Haupt- und mehreren Nebenkomponenten erkannt werden. Die Hauptkomponente, das Evonin, konnte chromatographisch rein gewonnen werden. Daraus wurden Evonin—Chloroform-Kristalle gezüchtet und mittels *Buenger*-Aufnahmen das Volumen der Elementarzelle und die Raumgruppe bestimmt: $a_0 = 13,084_5 \text{ \AA}$, $c_0 = 50,336_9 \text{ \AA}$, $V = 8617 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P 4_1 22$ ($P 4_3 22$), $Z = 8$, $\rho = 1,362_6$. Für Evonin ergab sich ein $\text{Molgew.}_{\text{exper.}} = 764,6$.

Von den möglichen Formeln, die auf die Elementaranalyse paßten, kommen nur die Formeln $\text{C}_{36}\text{H}_{43-45}\text{O}_{17}\text{N}$ (MG 761,7 und 763,7) in Frage,

² *K. Doebel* und *T. Reichstein*, *Helv. chim. Acta* **32**, 591 (1949).

wobei die Formel $C_{36}H_{45}O_{17}N$ (MG 763,7) mit dem röntgenographisch bestimmten Molekulargewicht am besten übereinstimmt.

Der Unterschied der Gitterkonstanten von Evonin—Chloroform- und Alkaloid(Evonin + Nebenbasen)—Chloroformkristallen läßt sich auf Mischkristallbildung, d. h. Ersetzbarkeit des Evonins durch die Nebenbasen, zurückführen. Durch diese Mischkristallbildung erklärt sich der schlechte Trenneffekt beim mehrmaligen Umkristallisieren und damit auch die unrichtige Summenformel von *K. Doebel* und *T. Reichstein*.

Ebenso wie mit Chloroform kristallisiert das Evonin mit Aceton und Äthyljodid zusammen aus, wie durch chemische, optische und röntgenographische Untersuchungen gefunden wurde. Auch mit Methanol und Äther—Petroläther dürfte das Evonin als Addukt kristallisieren, da luftgetrocknete Kristalle beim Erhitzen im Vakuum einen beachtlichen Gewichtsverlust aufweisen.

Experimenteller Teil

Von Einkristallen wurden Drehkristall-, *Weissenberg*- und *Buerger*-Aufnahmen mit $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) gemacht. Die Gitterkonstantenbestimmung wurde an *Buerger*-Aufnahmen ($h0l$), geeicht mit NaCl ($a_0 = 5,6402 \text{ \AA}$)³ vorgenommen. Der maximale Fehler der Gitterkonstanten beträgt 0,03% (rel.). *Loschmidtsche* Zahl $N_L = 6,02308 \cdot 10^{23}$ ⁴.

Alle Additionsverbindungen zeigten die Reflexe $(00l)$ nur mit $l = 4n$. Die Chloroformverbindungen zeigten $I_{(hkl)} = I_{(\bar{h}\bar{k}l)}$. Daraus resultiert die Raumgruppe $P4_122$ ($P4_322$)⁵.

Die Aceton- und Äthyljodidverbindungen zeigten $I_{(hkl)}$ ungleich $I_{(\bar{h}\bar{k}l)}$. Daraus resultiert die Raumgruppe $P4_1$ ($P4_3$)⁵.

Die Dichtebestimmungen wurden mit wäßrigen KJ-Lösungen durchgeführt. Es wurden wohlausgebildete regelmäßige Kristalle verwendet. Luftbläschen wurden durch Evakuieren der Lösung entfernt, der Schwebezustand nach Zentrifugieren festgestellt und die Dichte der Lösung mittels Pyknometer bestimmt.

(Evonin + Nebenbasen) · $CHCl_3$: $a_0 = 13,465 \text{ \AA}$, $c_0 = 48,090 \text{ \AA}$, $V = a_0^2 \cdot c_0 = 8719,0 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $P4_122$ ($P4_322$),

$$\rho = 1,283_0.$$

(Evonin + Nebenbasen) · C_2H_5J : $a_0 = 13,53 \text{ \AA}$, $c_0 = 47,58 \text{ \AA}$, $V = 8710 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $P4_1$ ($P4_3$).

Evonin · $CHCl_3$: $a_0 = 13,084_5 \text{ \AA}$, $c_0 = 50,336_9 \text{ \AA}$, $V = 8617 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $P4_122$ ($P4_322$),

$$\rho = 1,362_6.$$

Evonin · CH_3COCH_3 : $a_0 = 13,404_3 \text{ \AA}$, $c_0 = 47,857 \text{ \AA}$, $Z = 8$, $P4_1$ ($P4_3$).

³ *H. E. Swanson* und *R. K. Fuyat*, Nat. Bur. Stand. Circular 539, Vol. II, 42 (1953).

⁴ *J. W. M. Du Mond* und *E. R. Cohen*, „Least-squares adjusted Values of the Atomic Constants“ Technical Report, California Institut of Technology, Nov. 1952.

⁵ International Tables for X-Ray-Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England 1952.