

233. Über Alkaloide aus einer *Strychnos-toxifera*-Rinde aus Venezuela.

13. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen und verwandte Verbindungen
von H. Asmis, H. Schmid und P. Karrer.

(16. IX. 54.)

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit den quartären Alkaloiden, die in der Rinde einer *Strychnos-toxifera*-Pflanze vorkommen, welche aus dem Territorium Fed. Amazonas (Venezuela) stammt und am Berge Imutinava (Brüllaffenberg) gesammelt wurde. Für die Beschaffung dieser Rinde sind wir Herrn Dr. W. G. Jaffé in Carácas zu grossem Dank verpflichtet. Die Pflanze wurde an Ort und Stelle von einem erfahrenen Botaniker als *Strychnos toxifera* bestimmt.

Die in unserem Rindenmaterial aufgefundenen Alkaloide sind von jenen verschieden, welche vor längerer Zeit im Laboratorium von H. Wieland¹⁾ aus einer ebenfalls von *Strychnos toxifera* stammenden Rinde extrahiert worden sind. Ob diese Unterschiede auf einen anderen Standort der Pflanzen oder auf verschiedene Varietäten von *Strychnos toxifera* zurückzuführen sind, lässt sich z. Zt. nicht entscheiden.

Für unsere Untersuchung standen 785 g Rinde zur Verfügung. Aus dieser haben wir bisher 3 Alkaloide von quartärem Charakter sowie 7 tertiäre Basen in kristallisiertem Zustand isoliert. Zwei der quartären Alkaloide, C-Mavacurin und C-Fluorocurin, waren bereits bekannt und mehrmals in Calebassen aufgefunden worden. Über die Isolierung der Substanzen geben das nachfolgende Schema S und der experimentelle Teil der Abhandlung Aufschluss. Die 7 neuen kristallisierten tertiären Alkaloide aus unserer *Strychnos-toxifera*-Rinde bezeichnen wir als Caracurine I–VII (nach Carácas genannt), ein neues quartäres Alkaloid als Fedamazin. Schliesslich wurde noch ein weiteres Alkaloid in kleiner Menge erhalten, welches sich mit dem C-Alkaloid Y identisch erwies, das wir kürzlich in Calebassen aufgefunden hatten und worüber in einer vorstehenden Abhandlung berichtet wird²⁾. Dieses C-Alkaloid Y haben wir im vorliegenden Falle infolge Mangels an Material noch nicht kristallisieren können.

Auf Grund ihrer Spektren können die neuen Alkaloide folgenden Gruppen zugeordnet werden³⁾:

A) Indolin-Typus: Das Caracurin VII $C_{20}H_{22}O_2N_2$ besitzt ein kurzwelliges Indolinspektrum von der Art des Carbazolins oder auch

¹⁾ H. Wieland, K. Bähr & B. Witkop, A 547, 156 (1941).

²⁾ 11. Mitteilung über Curarealkaloide, Helv. 37, 1968 (1954).

³⁾ Vgl. dazu Helv. 36, 102 (1953).

des Oxycarbazolins¹⁾. In Säuren fällt die Extinktion stark ab. Diese Verschiebung ist jedoch reversibel. In Alkali steigt die Extinktion etwas an, doch bleibt der Typus des Spektrums erhalten. Caracurin I, Caracurin II $C_{20}H_{22}O_2N_2$ und Caracurin III besitzen Spektren, die denjenigen der B-, C-, D-Gruppe der Calebassen-Alkaloide sehr ähnlich sind²⁾. In Säuren zeigen diese Spektren keine Verschiebung, in Alkali steigen die Extinktionen etwas an.

Caracurin IV $C_{21}H_{24}O_2N_2$ weist ein dem Strychnidin sehr ähnliches Spektrum auf. Es zeigt weder in Säure noch in Alkali eine Verschiebung.

B) Curarin-Typus: Caracurin V $C_{20}H_{20}ON_2$ besitzt ein dem C-Alkaloid G ähnliches Spektrum³⁾. In Säuren tritt eine irreversible Veränderung des Spektrums ein, die auf eine Veränderung des Alkaloids hinweist.

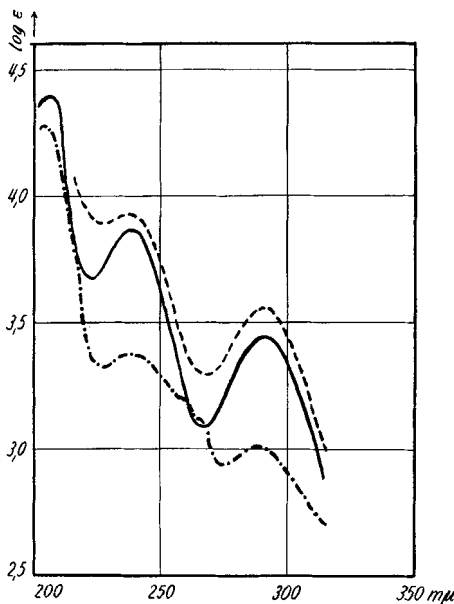


Fig. 1.

Caracurin-VII-hydrochlorid

— in H_2O

- · - · - in 0,05-n. H_2SO_4

- - - in 0,05-n. $NaOH$

$c = 8,730 \cdot 10^{-5}$; $M = 367,88$

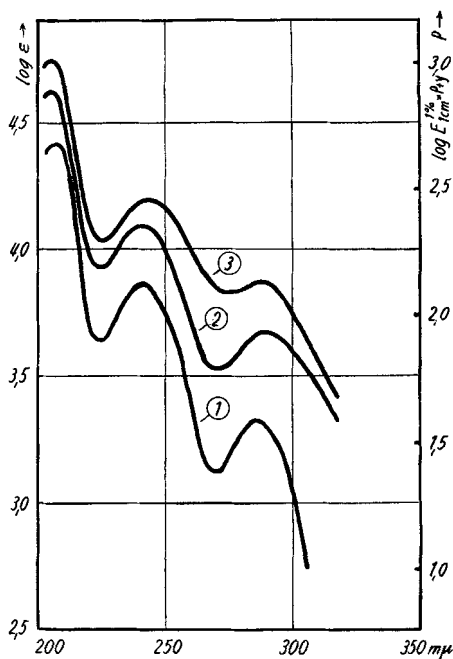


Fig. 2.

Kurve 1: Caracurin-II-hydrochlorid; $y = 0$
 $c = 7,02 \cdot 10^{-5}$ in H_2O ; $M = 358,87$

Kurve 2: Caracurin-I-hydrochlorid
 $c = 2,930 \cdot 10^{-3}$ % Pikrat, in H_2O
 Skala rechts, $y = -0,2$

Kurve 3: Caracurin-III-hydrochlorid
 $c = 2,382 \cdot 10^{-3}$ % Pikrat, in H_2O
 Skala rechts, $y = -0,3$

¹⁾ A. Robertson et al., Soc. **1950**, 2118.

²⁾ Helv. **36**, 108 (1953).

³⁾ Helv. **36**, 103 (1953).

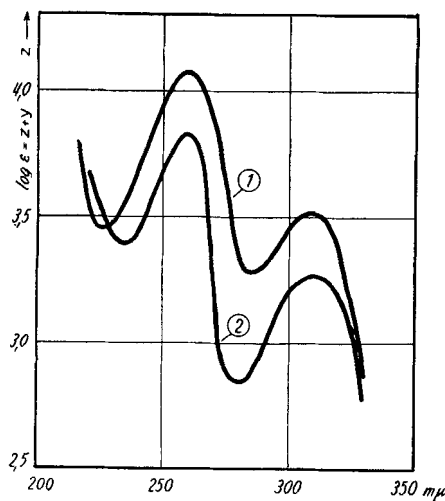


Fig. 3.

Kurve 1: Caracurin-IV-hydrochlorid
 $c = 2,650 \cdot 10^{-5}$, in H_2O ,
 $M = 390,91$; $y = 0$
 Kurve 2: Strychnidin¹⁾ $y = 0,3$

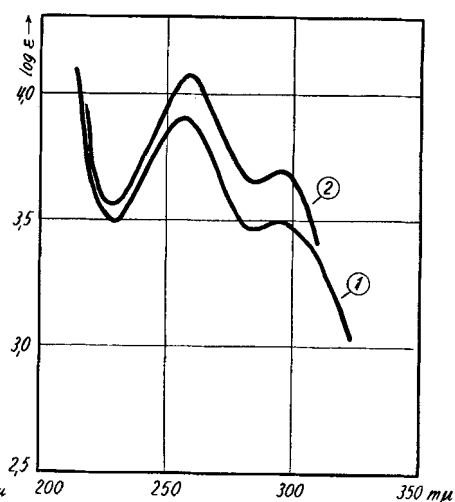


Fig. 4.

Kurve 1: Caracurin-V-hydrochlorid
 $c = 6,565 \cdot 10^{-5}$, in H_2O ;
 $M = 358,86$
 Kurve 2: C-Alkaloid-G-chlorid²⁾

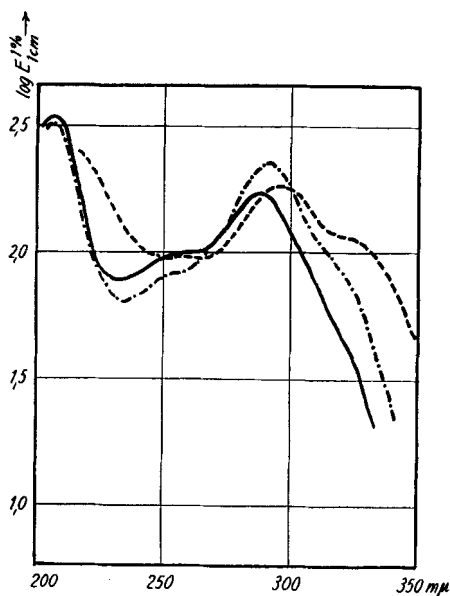


Fig. 5.

Caracurin-VI-hydrochlorid

———— in H_2O

- - - - - in 0,05-n. H_2SO_4

— · — · — in 0,05-n. NaOH

$c = 6,12 \cdot 10^{-3}\%$ Pikrat

¹⁾ V. Prelog & S. Spilfogel, *Helv.* **28**, 1671 (1945).

²⁾ J. Kebrle, H. Schmid, P. Waser & P. Karrer, *Helv.* **36**, 102 (1953).

C) C-Toxiferin-Typus: Caracurin VI besitzt das für die C-Toxiferin-Gruppe charakteristische Maximum¹⁾ bei ca. 290 m μ . In Alkali tritt eine reversible Verschiebung nach längeren Wellenlängen ein. In Säuren wird das Spektrum langsam irreversibel in ein solches vom Indolin-Typus verändert.

D) Anhydroniumbasen-Typus: Fedamazin C₂₀H₂₁ON₂⁺ besitzt ein typisches Anhydroniumbasen-Spektrum wie beispielsweise Serpentin²⁾, mit der charakteristischen Verschiebung in Alkali.

Alle Spektren wurden mit Alkaloidchloriden bzw. -hydrochloriden in wässriger Lösung aufgenommen. Für die Spektrenaufnahme in saurem und alkalischem Medium haben wir 0,05-n. H₂SO₄ bzw. 0,05-n. NaOH verwendet.

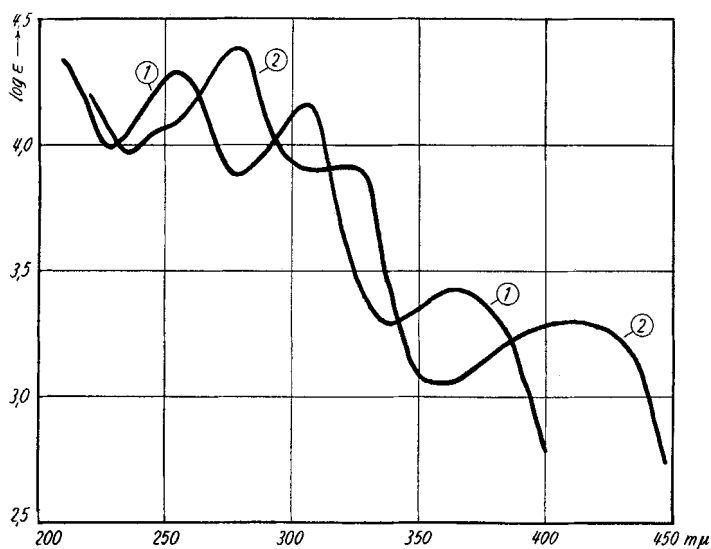


Fig. 6.

Fedamazin-Chlorid

Kurve 1: in H₂O

Kurve 2: in 0,05-n. NaOH

 $c = 5,623 \cdot 10^{-5}$; $M = 533,48$

Über die isolierten Mengen der einzelnen Alkaloide sowie über die Smp. der Pikrate gibt Tab. 1 Auskunft.

Tab. 2 enthält die R_c-Werte, die Fluoreszenzen und Toxizitäten der Caracurine I—VII und des Fedamazins.

In Tab. 3 finden sich die Farbreaktionen der neuen Alkaloide mit konz. Schwefelsäure, mit 50-proz. Schwefelsäure, Eisen(III)-chlorid, konz. Salpetersäure, Cerisulfat sowie Zimtaldehyd-Salzsäure beschrieben. Fedamazin und Caracurin I erwiesen sich von den neuen Verbindungen als die giftigsten; die anderen besitzen geringe Toxi-

¹⁾ Helv. **36**, 104 (1953).

²⁾ H. Schwarz & E. Schlittler, Helv. **34**, 629 (1951).

zität. Der Rohextrakt aus der Rinde war ebenfalls verhältnismässig schwach wirksam (DML 28 mg/kg Maus). Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Verarbeitung des Rindenextraktes einzelne Alkaloide durch die Acidität der Lösung bei der Reineckatfällung eine Veränderung erfahren, da, wie wir in einer folgenden Mitteilung zeigen werden, einzelne Strychnos-alkaloide schon in schwach saurer Lösung verändert werden können.

Tabelle 1.

Caracurine	Isolierte Menge	Smp. des Pikrats
I	wenige mg	ca. 250° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
II	wenige mg	ca. 210° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
III	wenige mg	ca. 210° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
IV	150 mg	ca. 260° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
V	600 mg	ca. 260° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
VI	wenige mg	ca. 260° beginnende Dunkelfärbung, kein Schmelzen bis 300°
VII	500 mg	230—231,5° korr.
Fedamazin	20 mg	233—235° korr.
Mavacurin	350 mg	179—180° korr.
Fluorocurin	200 mg	179° korr.

Tabelle 2.

Caracurine (Hydrochloride)	Re-Werte ¹⁾	Fluoreszenz	Toxizität (mg/kg Maus)
I	0,7	keine	HD 2,0, SL 3,0, DML 3,5 mg/kg
II	0,8	keine	inaktiv bis 16 mg/kg Maus
III	0,8	keine	inaktiv bis 15 mg/kg Maus
IV	1,0	keine	inaktiv bis 15 mg/kg Maus
V	1,4	keine	inaktiv bis 20 mg/kg Maus
VI	1,6	keine	inaktiv bis 15 mg/kg Maus
VII	2,1	keine	inaktiv bis 18 mg/kg Maus
Fedamazin	1,9	orange	HD 2 mg/kg Maus SL 2,4 mg/kg Maus DML 2,5 mg/kg Maus

Die Toxizitätsbestimmungen wurden von Herrn PD Dr. P. Waser ausgeführt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch den *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

¹⁾ In Lösungsmittel C.

Tabelle 3.

Caraurine	konz. Schwefelsäure	50-proz. Schwefelsäure	Ferrichlorid- Schwefelsäure	konz. Salpetersäure	Cerisulfat- Schwefelsäure	Zimtaldehyd
I	nil	nil	schwach grünblau	braunviolett → bräunlich	purpurrot 2,5 RP 3/10 beständig → bräunlich	allmählich hellblau
II	nil	nil	nil	rot 10,0 RP 3/10 → 1 Min. gelbbraun	purpur 10,0 P 3/10 → 5 Min. bräunlich	allmählich schwach lila
III	nil	nil	grünblau 7,5 BG 5/6	rotviolett 2,5 RP 3/10 → bräunlichrot	purpurrot 2,5 RP 3/10 → bräunlichrot	allmählich blauviolett
IV	bräunlich	rotbraun	blau 2,5 PB 4/10	purpurrot 2,5 RP 3/10 beständig	violett 2,5 P 2/8 unbest. → 15 Min. orangebraun	blauviolett
V	bräunlich	schwach orangebraun	blau 5,0 PB 3/12	purpur 2,5 RP 2/8 beständig	purpurrot 2,5 RP 3/10 → braunrot → braun	allmählich blauviolett
VI	bräunlich	rotbraun	blau 2,5 PB 4/10	rotbraun unbeständig → bräunlich	purpur 10,0 P 3/10 rotbraun → hellbraun	allmählich violett
VII	nil	nil	nil	orange 2,5 YR 6/14 beständig	orange 5,0 YR 6/12 → 20 Min. 2,5 YR 6/14	sofort zitronengelb
Fedarnazin	gelblich	rötlich	schwach grünlich	blau 7,5 PB 2/6 5 Min. 7,5 P 3/8	blau, 7,5 PB 2/4 beständig	allmählich violett

Experimenteller Teil.

Extraktion. Das fein gepulverte Rindenmaterial (785 g) wurde im Perculator zuerst mit 37 l 2-proz. Essigsäure extrahiert und der Extrakt im Vakuum bei 40° zu einem zähen, rotbraunen Sirup eingedampft (284 g). Das Trockengewicht betrug 247 g, die Toxizität 28 mg/kg Maus.

Der Sirup wurde mit 100 ml Wasser bei 40° angerührt, bis er homogen erschien, und mit 1,5 l Methanol unter starkem Rühren allmählich versetzt. Nach 2 Std. Rühren hat man den ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Der Niederschlag wurde darauf in 300 ml Methanol (95-proz.) im Turmix aufgeschlämmt und erneut filtriert. Diese Operation haben wir noch dreimal wiederholt und die 5 Filtrate zusammen im Vakuum bei 40° eingedampft. Beim Verreiben des Eindampfrückstandes mit 500 ml Wasser unter leichtem Erwärmen schied sich ein Sirup ab, der nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit erneut mit 500 ml Wasser verrieben wurde, wobei er sich in einen flockigen Niederschlag verwandelte. Die beiden Portionen à 500 ml wurden zusammengegossen, eine halbe Stunde stehengelassen und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen über Nacht noch weitere geringe Mengen eines Niederschlages ab. Nach erneuter Filtration war die Lösung zur Fällung der Reineckate bereit (Bezeichnung: wässriger Extrakt).

Das gequollene, noch feuchte Rindenpulver wurde darauf in 2 l 1-proz. methanolischer Essigsäure im Turmix portionenweise aufgeschlämmt und im Perculator mit weiteren 13 l des gleichen Lösungsmittels extrahiert. Die letzten Tropfen des Extraktes gaben mit Cerisulfat-Reagens¹⁾ nur noch eine sehr schwache rötliche Färbung. Der methanolische Extrakt wurde nun auf ein Volumen von etwa 1 l im Vakuum bei 40° eingengt. Hierbei fielen Harze aus, die man abfiltrierte. Beim Eindampfen des Filtrats bis zur Trockene hinterblieb ein Rückstand (12 g), den man mit 200 ml Wasser verrieb, bis der anfänglich sirupartige Niederschlag flockig geworden war. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit wenig Wasser war die Lösung zur Fällung der Reineckate bereit (Bezeichnung: methanolischer Extrakt).

Die vom wässrigen und vom methanolischen Extrakt abgetrennten Niederschläge hat man vereinigt und mit 500 ml Wasser verrieben, bis der sich nicht lösende Anteil flockig geworden war. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und war nach dem Abfiltrieren des Niederschlages zur Reineckatfällung bereit (Bezeichnung: Harzextrakt).

Fällung der Reineckate. Der wässrige Extrakt wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 2 gebracht und unter gutem Rühren mit 1,4 l Reineckatlösung (125 g Ammoniumreineckat in 2,5 l Wasser-Eisessig 2:1) versetzt²⁾. Man liess über Nacht stehen, filtrierte den Niederschlag ab, wusch ihn mit etwas Äther und trocknete ihn sorgfältig im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd und Calciumchlorid.

In analoger Weise wurden die Reineckate aus dem methanolischen Extrakt (100 ml Reineckatlösung) und dem Harzextrakt (250 ml Reineckatlösung) gefällt und getrocknet. Zur Umwandlung in die Chloride haben wir nur die in Aceton löslichen Anteile der Reineckatfällungen verwendet.

Reineckate	Total	Acetonlöslich
Wässriger Extrakt . . .	70 g	58,7 g
Methanolischer Extrakt .	3,7 g	3,5 g
Harzextrakt	8 g	6,2 g

¹⁾ H. Schmid, J. Kehrle & P. Karrer, *Helv.* **35**, 1864 (1952).

²⁾ Vgl. J. J. Panouse, *Bl.* **1949**, 595.

Umwandlung in die Chloride¹⁾. Die acetonlöslichen Reineckate des wässrigen Extraktes wurden in 850 ml Aceton auf 40° erwärmt und die Flüssigkeit mit 283 ml Wasser versetzt. Unter gutem Rühren hat man darauf 2620 ml einer heissen Lösung von 22,8 g Silbersulfat in 3000 ml Wasser im Laufe von 4 Std. tropfenweise zugegeben. Schliesslich wurde mit 540 ml einer Lösung von 18,00 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 300 ml Wasser versetzt und das Gemisch über Nacht stehengelassen. Darauf hat man den Niederschlag abzentrifugiert und die schwach trübe Lösung eingedampft. Der Niederschlag wurde noch zweimal mit Wasser-Aceton 4:1 gewaschen. Die Waschlösungen bewahrte man getrennt auf.

In analoger Weise wurden die Reineckate des methanolischen Extraktes und des Harzextraktes in die Chloride übergeführt.

Die verschiedenen Waschlösungen wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand dreimal mit 600 ml Methanol ausgekocht. Nach dem Abfiltrieren des methanol-unlöslichen Anteils hat man die Lösung eingedampft. Es lieferten so an rohen Chloriden: der wässrige Extrakt 34,5 g, der methanolische Extrakt 1,5 g, der Harzextrakt 3,9 g, die Waschlösungen 2,0 g; total 41,9 g.

Reinigung und Grobauftrennung des Chloridgemisches. Alle hier und in den folgenden Abschnitten beschriebenen Chromatogramme auf Filterpapier oder an Cellulosepulversäulen wurden auf Filterpapier *Whatman* Nr. 1 bzw. Cellulosepulver *Whatman* Standard Grade ausgeführt. Als Lösungsmittel diente das Gemisch „C“ (mit Wasser gesättigtes Methyläthylketon mit 1% Methanol). Für Chromatogramme an Aluminiumoxyd wurde Aluminiumoxyd *Brockmann* (mit Salzsäure beladen, neutral gewaschen und bei 100° getrocknet) verwendet.

Nachdem Papierchromatogramme der 4 Chloridfraktionen keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung zeigten, wurden die 4 Fraktionen vereinigt, in 300 ml siedendem Alkohol gelöst und abgekühlt, wobei ein amorpher Niederschlag ausfiel. Diese Aufschlammung hat man zur Vorreinigung auf eine Säule ($r = 3$ cm) von 300 g Aluminiumoxyd aufgetragen. Man wusch mit 2,5 l Äthanol, 1,5 l Methanol und schliesslich mit Methanol-Wasser 1:1 bis zur kaum sichtbaren Cerisulfatreaktion des Eluates. Die 3 Eluate wurden getrennt eingedampft und ergaben: Äthanol-Eluat 26 g; Methanol-Eluat 9,5 g; Methanol-Wasser-Eluat 5 g.

Die beiden letzteren enthielten zum grossen Teil Harze. Zur weiteren Reinigung wurden sie in Wasser gelöst und mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt, bis keine Trübung mehr auftrat. Nach dem Abfiltrieren der amorphen Pikrate haben wir diese in Aceton-Wasser 1:1 gelöst und am Ionenaustauscher (Amberlite IRA 400) wieder in die Chloride übergeführt. Papierchromatogramme zeigten, dass beide Fraktionen ähnlich zusammengesetzt waren. Sie enthielten mindestens 4 sehr langsam wandernde Alkaloide, die jedoch noch stark mit gleich schnell wandernden Harzen verunreinigt waren, so dass ihre Reinisolierung wenig aussichtsreich schien. Beide Fraktionen enthielten curareaktive Stoffe:

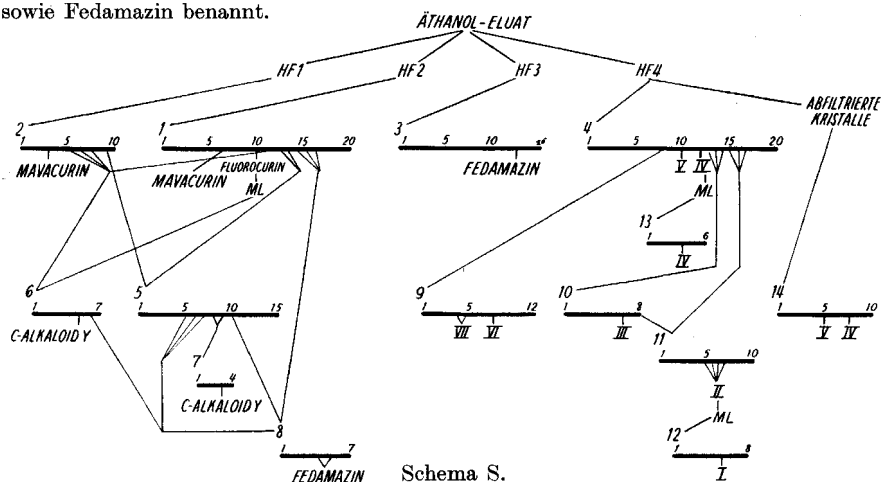
Methanol-Eluat, gereinigt	DML 8—10 mg/kg Maus
Methanol-Wasser-Eluat	
1. Fraktion der Pikratfällung	DML 13—20 mg/kg Maus
2. Fraktion der Pikratfällung	inaktiv bis 17 mg/kg Maus
3. Fraktion der Pikratfällung	HD bei ca. 27 mg/kg Maus

Sie wurden nicht weiter untersucht.

Auftrennung des Äthanol-Eluates. Das Äthanol-Eluat wurde in 120 ml Äthanol gelöst und an 450 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Äthanol, Methanol und Methanol-Wasser 1:1 eluierten Fraktionen hat man papierchromatographisch verglichen und ihrer Zusammensetzung entsprechend in 4 Hauptfraktionen (HF 1—4) zusammengefasst. Diese wurden darauf einzeln an Cellulosepulversäulen chromatographiert. Die Fraktionen gleicher Zusammensetzung wurden zusammengefasst und nötigenfalls erneut chromatographiert.

¹⁾ Vgl. *J. Kapfhammer*, *Z. physiol. Ch.* **191**, 182 (1932).

Eine Übersicht der verschiedenen Chromatogramme und der dabei isolierten Alkaloide vermittelt das Schema S. Die Bezeichnung der einzelnen Fraktionen ist folgende: z. B. 7₁₅ bedeutet: 15. Fraktion des 7. Chromatogramms. Die isolierten und kristallisiert erhaltenen Alkaloide wurden, sofern sie nicht schon bekannt waren, Caracurine I–VII sowie Fedamazin benannt.



Schema S.

Es wurden im ganzen 10 Alkaloide kristallin erhalten, darunter die beiden schon bekannten Alkaloide C-Mavacurin und C-Fluorocurin. Ferner isolierten wir wenige mg eines Stoffes, der zwar nicht kristallisiert werden konnte, aber auf Grund von Papierchromatogrammen mit C-Alkaloid Y identifiziert wurde.

Die Caracurine IV und V wurden direkt als Hydrochloride kristallisiert, alle übrigen als Pikrate. Von Caracurin VII wurde das kristallisierte Hydrochlorid aus dem zerlegten kristallisierten Pikrat hergestellt.

Identifizierung und Charakterisierung der Alkaloide. Die Eigenschaften der im folgenden einzeln aufgeführten Alkaloide sind z. T. in den Tab. 1–3 zusammengefasst.

Caracurin I isoliert aus 12₆ als Pikrat, wenige mg. Noch nicht analysiert.

Caracurin II isoliert als schwerlöslicher Anteil der Pikrate aus 11₅₋₈, kristallisiert aus Aceton-Wasser, wenige mg. Diese Verbindung ist identisch mit einem Umlagerungsprodukt des Caracurins V, für das aus der Pikratanalyse die Formel $C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot C_6H_7O_7N_3$ berechnet wurde. Vgl. dazu die folgende Abhandlung 14 über Curarealkaloide¹⁾.

Caracurin III isoliert aus 10₆, kristallisiert als Pikrat aus Aceton-Wasser, wenige mg. Noch nicht analysiert.

Caracurin IV isoliert aus 4₁₁ und 14₄₋₆ als Hydrochlorid, aus Methanol und Methanol-Äther umkristallisiert, 30 mg. Weitere 75 mg aus 14_{7,8}.

Hydrochlorid 8 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{21}H_{27}O_3N_2Cl$	Ber. C 64,54	H 6,96	N 7,17%
(390,91)	Gef. „ 64,71	„ 6,72	„ 7,75%

Pikrat 8 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{21}H_{25}O_2N_2 \cdot C_6H_7O_7N_3$	Ber. C 57,34	H 4,81	N 12,39%
(565,53)	Gef. „ 57,38; 57,46	„ 4,74; 4,27	„ 12,84%

Caracurin V isoliert aus 4₁₀, 14_{4,5}, kristallisiert aus Wasser oder Methanol, total 600 mg. Das Hydrochlorid schmilzt bis 300° nicht.

Hydrochlorid lufttrocken (2 Tage im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$, an der Luft stehengelassen bis zur Gewichtskonstanz).

$C_{20}H_{21}ON_2Cl \cdot 2H_2O$	Ber. C 63,71	H 6,69	N 7,44%
(376,89)	Gef. „ 63,45	„ 6,58	„ 7,76%

¹⁾ Helv. 37, 1993 (1954).

Chlorid 8 Std. bei 50° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{21}ON_2Cl \cdot H_2O$	Ber. C 66,94	H 6,46	N 7,81%
(358,87)	Gef. „ 67,19	„ 6,68	„ 7,91%

Bei längerem Erhitzen des Hydrochlorids auf höhere Temperaturen beginnt es sich rötlich zu färben.

Pikrat 8 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{21}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$	Ber. C 58,53	H 4,35	N 13,13%
(533,48)	Gef. „ 58,41	„ 4,77	„ 12,64%

Die Verbindung enthält kein Methoxyl.

Der Alkaloidbase scheint demnach die Formel $C_{20}H_{20}ON_2$ zuzukommen. Dementsprechend enthalten die beiden Hydrochloridfraktionen 1 Mol bzw. 2 Mol Kristallwasser.

Caracurin VI: isoliert aus 9₈, kristallisiert als Pikrat aus Aceton-Wasser. Wenige mg. Noch nicht analysiert.

Caracurin VII: isoliert aus 9_{4,5}, kristallisiert als Pikrat aus Aceton-Wasser, als Hydrochlorid aus Äthanol. 500 mg. Das Hydrochlorid schmilzt bis 300° nicht.

Hydrochlorid 8 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{23}O_2N_2Cl \cdot \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 65,30	H 6,58	N 7,62%
(367,88)	Gef. „ 65,28; 65,57	„ 6,73; 6,70	„ 7,55; 7,53%

Hydrochlorid lufttrocken.

$C_{20}H_{23}O_2N_2Cl \cdot 1H_2O$ (376,89)	Ber. C 63,73	H 6,68%	Gef. C 64,06	H 6,72%
---	--------------	---------	--------------	---------

Pikrat 8 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$	Ber. C 56,62	H 4,57%
(551,50)	Gef. „ 55,90; 56 32	„ 4,64; 4,73%

Pikrat lufttrocken.

$C_{20}H_{23}O_2N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3 \cdot 1H_2O$	Ber. C 54,84	H 4,78	N 12,30%
(569,52)	Gef. „ 55,17	„ 4,74	„ 12,82%

Fedamazin: isoliert aus 3₁₃, kristallisiert als Pikrat aus Aceton-Wasser, wenige mg.

Pikrat 8 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

$C_{20}H_{21}ON_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$	Ber. C 58,55	H 4,35	N 13,13%
(533,48)	Gef. „ 58,59	„ 4,52	„ 13,08%

C-Mavacurin: isoliert aus 2₃ und 1₇, kristallisiert als Pikrat aus Aceton-Wasser, 350 mg.

C-Fluorocurin: isoliert aus 1₁₀, kristallisiert als Pikrat aus Methylpropylketon, 200 mg.

Es wurde auf Grund seiner Farbreaktionen, seines Smp. und Papierchromatogrammen mit Fluorocurin aus Calebassen identifiziert.

C-Alkaloid Y: isoliert aus 5₂ und 6₅, wenige mg. Konnte noch nicht kristallisiert werden und wurde auf Grund seiner Farbreaktionen und mit Mischchromatogrammen mit C-Alkaloid Y aus Calebassen identifiziert.

Zusammenfassung.

Aus der Rinde einer Strychnos-toxifera-Pflanze, die in Venezuela beheimatet war, wurden Mavacurin, Fluorocurin sowie 8 neue Alkaloide, die Caracurine I—VII sowie Fedamazin genannt werden, isoliert; ferner in kleiner Menge das C-Alkaloid Y.

Die Eigenschaften der neuen Verbindungen, insbesondere die R_c -Werte, Farbreaktionen, Smp. der Pikrate, werden beschrieben, und es wird auf Grund der UV.-Spektren eine Zuordnung zu den verschiedenen Gruppen von Calebassen-Alkaloiden vorgenommen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.