

## 200. Zur Kenntnis der Caracurine des Nor-C-dihydro-toxiferins und C-Dihydro-toxiferins.

17. Mitteilung über Curare-Alkaloide aus Calebassen<sup>1)</sup>

von H. Asmis, P. Waser, H. Schmid und P. Karrer.

(31. VIII. 55.)

Vor kurzem<sup>2)</sup> berichteten wir über neue Alkaloide (Caracurine I bis VII, Fedamazin), welche aus einer *Strychnos-toxifera*-Rinde aus Venezuela gewonnen worden waren. Einige Fraktionen jener Extrakte harrten noch der Bearbeitung. Wir beschreiben im folgenden neue, aus solchen Fraktionen gewonnene Alkaloide und erste Versuche zur Konstitutionsaufklärung des C-Dihydro-toxiferins.

In den Spaltenfraktionen der Chromatogramme 1—4<sup>3)</sup> fanden sich verschiedene Alkaloide, die sich an einer Papierpulversäule nicht trennen liessen. Da Proben dieser Gemische tertiärer Alkaloide nach der Quarternisierung mit Methyljodid z. T. hohe Toxizitäten besaßen, besonders diejenigen, die aus den Fraktionen 1<sub>1</sub>, 1<sub>2-4</sub> und 3<sub>1-3</sub><sup>3)</sup> stammten, haben wir aus Fraktion 1<sub>1</sub> die Chlormethylate hergestellt und diese an einer Papierpulversäule chromatographiert (Bezeichnung: Chromatogramm 15). Aus den Fraktionen 15<sub>6</sub>, 15<sub>9</sub> und 15<sub>13</sub> erhielten wir so je ein Alkaloid, das ursprünglich als tertiäre Base in der Rinde vorhanden gewesen war.

Das quartäre Alkaloid aus Fraktion 15<sub>6</sub> nennen wir Caracurin-VIII-chlormethylat. Ausbeute 12 mg. Es besitzt ein Indolspektrum (Fig. 1) (mit zusätzlichem Chromophor) vom Typus des Tetrahydroalstonins, Corynantheins und Melinonins A<sup>4)</sup>; seine Toxizität beträgt ca. 1,0 mg/kg Maus.

Das quartäre Alkaloid aus Fraktion 15<sub>13</sub> erhielt den Namen Caracurin-IX-chlormethylat. Ausbeute 16 mg. Auch es besitzt ein Indolspektrum (Fig. 2), und seine Toxizität wurde zu ca. 1,8 mg/kg Maus gefunden.

Das quartäre Alkaloid aus Fraktion 15<sub>9</sub> erwies sich in allen Eigenschaften mit C-Dihydro-toxiferin identisch. Somit enthielt unsere Fraktion 1<sub>1</sub> aus der *Strychnos-toxifera*-Rinde Nor-C-dihydro-toxiferin, ein Alkaloid, das bisher unbekannt gewesen war.

Es gelang, in der im experimentellen Teil dieser Abhandlung beschriebenen Weise dieses Nor-C-dihydro-toxiferin zuerst aus Fraktion 1<sub>1</sub> und hernach auch aus den Fraktionen 1<sub>2-4</sub> und 3<sub>1-3</sub> als Pikrat

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung *Helv.* **38**, 1067 (1955).

<sup>2)</sup> H. Asmis, H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **37**, 1983 (1954).

<sup>3)</sup> Vgl. das Schema *Helv.* **37**, 1991 (1954).

<sup>4)</sup> E. Schlittler & J. Hohl, *Helv.* **35**, 29 (1952).

rein zu isolieren. Auch das Hydrojodid und das Hydroperchlorat wurden kristallisiert erhalten. Sie entsprechen den Formeln

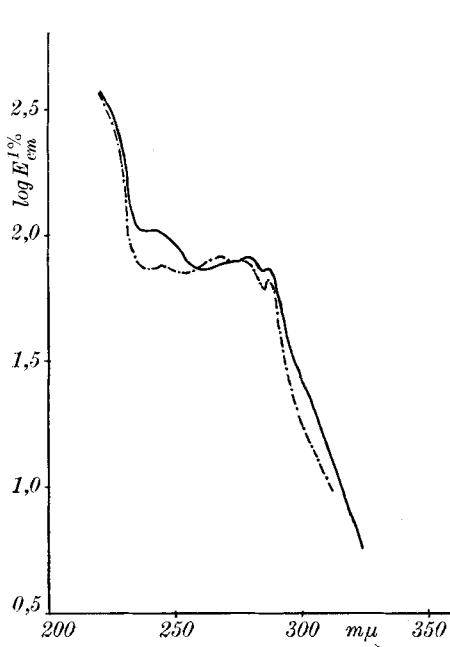
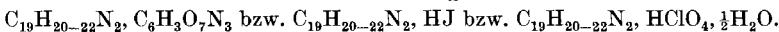


Fig. 1.

Caracurin-VIII-chlormethylat  
1,274 mg Pikrat lufttrocken  $\rightarrow$  25 ml  
 $\log E_{cm}^{1\%} = 0,7072$ —3 % Pikrat/ml  
— in neutraler Lösung  
— · — in 0,05-n.  $H_2SO_4$

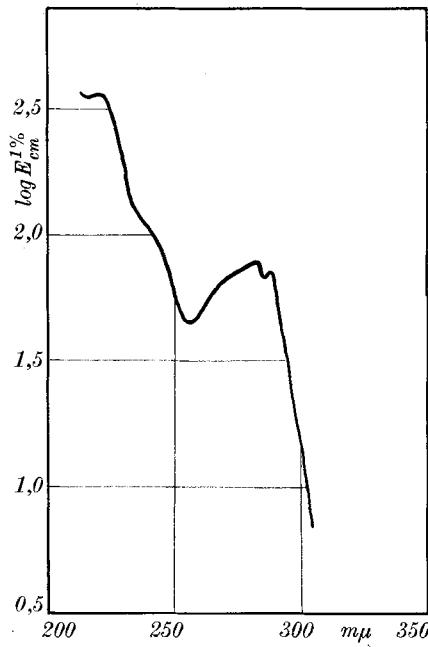


Fig. 2.

Caracurin-IX-chlormethylat  
1,274 mg Pikrat lufttrocken  $\rightarrow$  25 ml  
 $\log E_{cm}^{1\%} = 0,7072$ —3 % Pikrat/ml  
in neutraler Lösung

Durch Einwirkung von  $CH_3J$  auf Nor-C-dihydro-toxiferin entstand C-Dihydro-toxiferin-jodid. Dieses, sowie das Pikrat und das Chlorid erwiesen sich mit den entsprechenden Salzen eines C-Dihydro-toxiferins aus Calebassen in jeder Hinsicht identisch.

Nor-C-dihydro-toxiferin besitzt kein N-Methyl, während wir im C-Dihydrotoxiferin eine  $N-CH_3$ -Gruppe feststellen konnten. Die Prüfung auf eine Vinyl-Gruppierung im Nor-C-dihydro-toxiferin mittels der *Doeuvre*-Methode<sup>1)</sup> verlief negativ, dagegen wurde beim Abbau mit Ozon Acetaldehyd (als Nitrophenylhydrazone) erhalten, so dass wohl auch in diesem Alkaloid, wie im C-Mavacurin<sup>1)</sup>, C-Fluorocurin<sup>2)</sup><sup>3)</sup>, C-Toxiferin II<sup>3)</sup> und C-Curarin<sup>4)</sup>, eine Äthyliden-

<sup>1)</sup> P. Karrer & J. Kebrle, *Helv.* **35**, 862 (1952).

<sup>2)</sup> H. Bickel, H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **38**, 649 (1955).

<sup>3)</sup> Th. Wieland, H. Fritz & K. Hasspacher, *Liebigs Ann. Chem.* **588**, 1 (1954).

<sup>4)</sup> W. v. Philipsborn, H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **38**, 1067 (1955).

gruppe  $=\text{CHCH}_3$  vorkommt. Die Substanz enthält eine  $\text{CCH}_3$ -Gruppe (Kuhn-Roth-Bestimmung). Bei der Mikrochromsäureoxydation<sup>1)</sup> lieferte sie nur Essigsäure, keine Propionsäure.

Einen Hinweis auf das Kohlenstoff-Stickstoff-Gerüst des Nor-C-dihydro-toxiferins lieferte die Dehydrierung dieses Alkaloids mit Palladium-Norit<sup>2)</sup>. Es gelang in sehr kleiner Menge ein Dehydrierungsprodukt zu fassen, welches ein typisches Harmanspektrum besaß (Fig. 3). Nach der Überführung der Verbindung in das Chlor-methylat zeigte letzteres ebenfalls ein für quartäre Harmanverbindungen charakteristisches Spektrum mit der für Anhydroniumbasen bekannten Verschiebung in alkalischem Medium (Fig. 4). C-Dihydro-toxiferin und die entsprechende Norverbindung sind daher ohne Zweifel  $\beta$ -Carbolinderivate. Unter den Dehydrierungsprodukten des Nor-C-dihydro-toxiferins mit Palladium-Norit fand sich im weiteren ein Stoff, der ein Sempervirin-ähnliches Spektrum besaß, der geringen Menge wegen aber nicht völlig rein erhalten wurde<sup>3)</sup>.

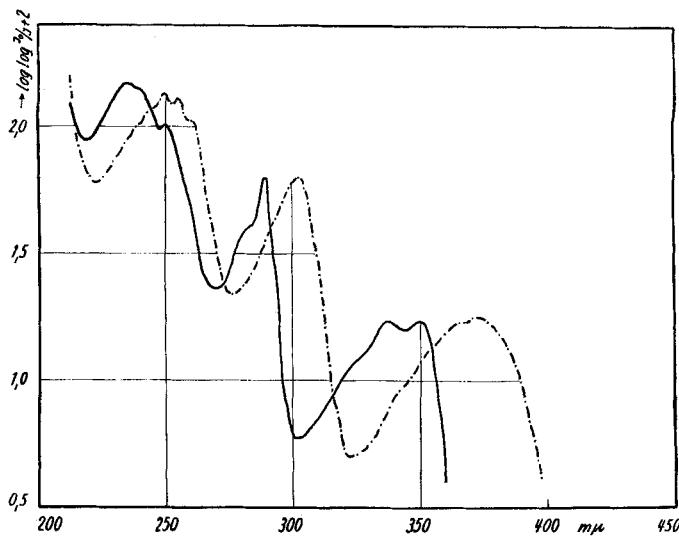


Fig. 3.

Harmanverbindung aus Fraktion 3

— in Alkohol —···— in 0,05-n. alkoholischer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

Die vorliegende Untersuchung wurde durch den *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, wofür wir unseren besten Dank aussprechen.

Für die Aufnahme des IR-Spektrums danken wir der *CIBA A.G. Basel*, sowie Herrn Dr. *R. Schwyzer* verbindlichst.

<sup>1)</sup> *H. Bickel, H. Schmid & P. Karrer, Helv.* **38**, 649, 653 (1955).

<sup>2)</sup> Vgl. die Methode bei *R. Schwyzer, Helv.* **35**, 867 (1951).

<sup>3)</sup> *H. Wieland, B. Witkop & K. Bähr, Liebigs Ann. Chem.* **558**, 148 (1947), erhielten bei der Dehydrierung des C-Dihydro-toxiferins mit Schwefel oder Zinkstaub etwas Isochinolin und  $\beta$ -Äthylindol.

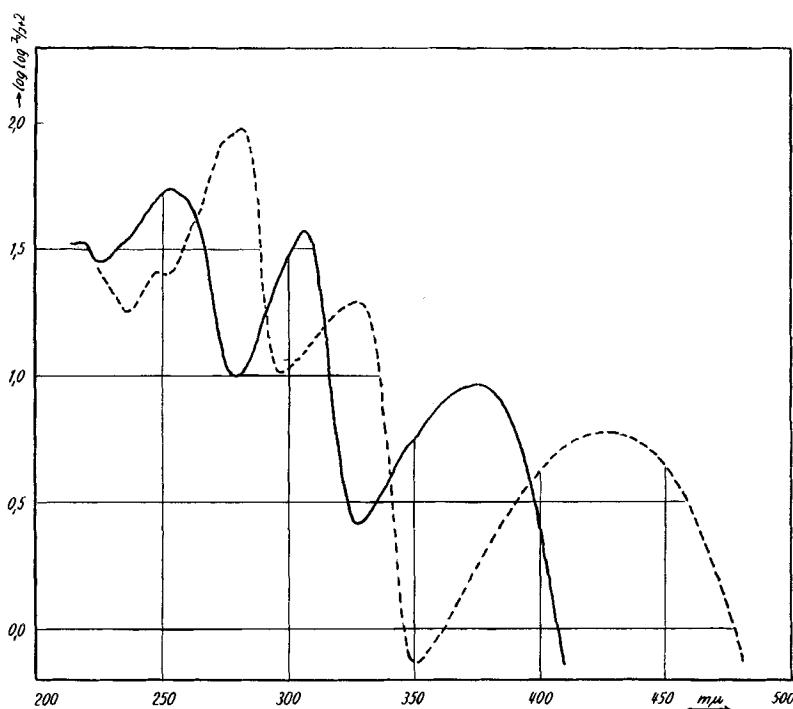


Fig. 4.  
Chlormethylat der Harmanverbindung aus Fraktion 3

— in Alkohol  
- - - in 0,05-n. alkoholischer KOH

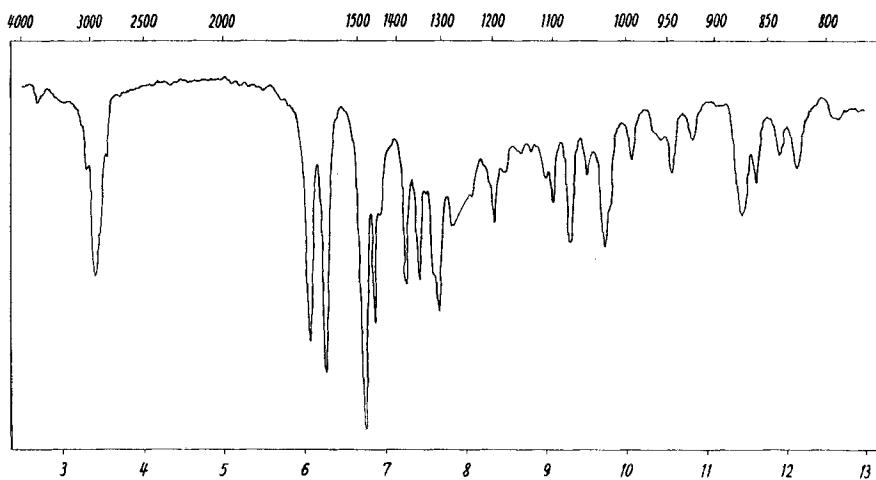


Fig. 5.  
IR.-Spektrum des Nor-C-dihydro-toxiferins (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

## Experimenteller Teil.

### A. Die Curarewirkung quaternisierter Caracurine.

	HD	SL	DML	
Caracurin-IV-chlormethylat . . . .	0,33	0,4	0,7	mg/kg Maus
Caracurin-V-chlormethylat . . . .	0,70		0,72	„ „
Caracurin-VII-chlormethylat . . . .	1,14	1,2	1,40	

Die Toxizitäten wurden an den rohen, durch Methylierung der kristallisierten Hydrochloride erhaltenen Chlormethylate bestimmt. Sie sind daher nur angenäherte Werte.

B. Untersuchung der Spitzenfraktionen der Chromatogramme 1–4. Da die Spitzenfraktionen der Chromatogramme 1–4 (s. Schema Helv. 37, 1991 (1954)) sich an der Papierpulversäule nicht auftrennen ließen, wurden Proben davon quaternisiert und als Chlormethylate papierchromatographiert. Mit Ausnahme von Fraktion 1 waren alle Fraktionen Gemische von mindestens acht Stoffen. Die Fraktionen 1<sub>2–4</sub>, 3<sub>1–3</sub> besaßen ähnliche Zusammensetzung und wurden daher vereinigt. In den folgenden Tab. sind die Toxizitäten der tertiären und die der quaternisierten Fraktionen zusammengestellt:

Fraktion	inaktiv bis	HD	SL	DML
1 <sub>1</sub> Hydrochlorid . . . . .	11			mg/kg Maus
1 <sub>2–4</sub> , 3 <sub>1–3</sub> Hydrochlorid . . .		8,0		9,5 „ „
2 <sub>1</sub> Hydrochlorid . . . . .		12,0		„ „
4 <sub>1–3</sub> Hydrochlorid . . . . .	13			„ „
4 <sub>4</sub> Hydrochlorid . . . . .	12			„ „
1 <sub>1</sub> Chlormethylat . . . . .		0,17	0,174	0,25 „ „
1 <sub>2–4</sub> , 3 <sub>1–3</sub> Chlormethylat . . .		0,2	0,3	0,35 „ „
2 <sub>1</sub> Chlormethylat . . . . .		1,6	2,5	2,7 „ „
4 <sub>1–3</sub> Chlormethylat . . . . .		0,5	0,65	0,75 „ „
4 <sub>4</sub> Chlormethylat . . . . .		0,5	0,7	0,95 „ „

Die Spitzenfraktionen der Chromatogramme 1 und 3 enthielten offenbar einen als Chlormethylat hoch curareaktiven Stoff. Um diesen zu isolieren, wurden 200 mg des rohen Chlormethylats der Fraktion 1<sub>1</sub> an Papierpulver (Whatman Nr. 1, Lsgm. „C“) chromatographiert (Chromatogramm 15).

Die Fraktionen 15<sub>6</sub>, 15<sub>9</sub> und 15<sub>13</sub> enthielten je ein Alkaloid in reinem Zustand. Sie konnten als Pikrate kristallisiert werden.

Caracurin-VIII-chlormethylat. Aus Fraktion 15<sub>6</sub> haben wir 20 mg amorphes Chlormethylat gewonnen. Das Pikrat wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert. 12 mg.

Farbreaktionen: konz. Schwefelsäure: schwach hellbraun; konz. Salpetersäure: intensiv karminrot, beständig; Cerisulfat-Schwefelsäure: purpurrot 5,0 RP 3/8 → rötlich braun → bräunlich; Ferrichlorid-Schwefelsäure: grün; Zimtaldehyd: gelb → grünlich-gelb; Cerisulfat auf dem Papier: zyklamenrot → verblasst sofort orange.

R<sub>c</sub>-Wert: 1,40 (1,39, 1,41) (Lösgm. „C“).

Smp. des Pikrates: bei ca. 240° beginnende Dunkelfärbung und allmähliche Zersetzung.

Toxizität: HD 1,02 mg/kg Maus, bezogen auf das Pikrat; DML 1,09 mg/kg Maus, bezogen auf das Pikrat.

Das UV.-Spektrum des Caracurin-VIII-chlormethylates ist dasjenige eines Indolalkaloids (Fig. 1).

Caracurin-IX-chlormethylat. Aus Fraktion 15<sub>13</sub> erhielten wir 16 mg amorphes Chlormethylat. Das Pikrat wurde zweimal aus Aceton-Wasser umkristallisiert: 14 mg.

Farbreaktionen: konz. Schwefelsäure: nil; konz. Salpetersäure: orangebraun → hellbraun; Cerisulfat-Schwefelsäure: sehr unbeständiges rotviolett → bräunlich violett → hellbraun; Ferrichlorid-Schwefelsäure: blau unbeständig → grün; Zimtaldehyd: gelb → nach 15 Minuten bräunlich gelb; Cerisulfat auf dem Papier: nil.

$R_e$ -Wert: 1,12; 1,11 (Lsgm. „C“).

Smp. des Pikrates: bei ca.  $260^\circ$  beginnende Dunkelfärbung und allmähliche Zersetzung.

Toxizität: HD 1,05 SL 1,4 DML 1,8 mg/kg Maus, bezogen auf das Pikrat.

Das UV.-Spektrum des Caracurin-IX-chlormethylates ist dasjenige einer Indolverbindung (Fig. 2).

Verbindung aus Fraktion 15<sub>9</sub>: C-Dihydro-toxiferin. 31 mg amorphes Chlormethylat wurden in üblicher Weise in das Pikrat übergeführt und dieses dreimal aus Aceton-Wasser umkristallisiert. Zur Analyse hat man es 8 Std. im Hochvakuum bei  $100^\circ$  getrocknet.

$C_{20}H_{23}N_2$ ,  $C_6H_2O_7N_3$ ,  $H_2O$  Ber. C 58,10 H 5,06 N 13,03%  
 $C_{20}H_{25}N_2$ ,  $C_6H_2O_7N_3$ ,  $H_2O$  Ber. „, 57,88 „, 5,47 „, 12,98% Gef. C 57,75 H 4,92

Farbreaktionen mit:	Verbindung aus Fraktion 15 <sub>9</sub>	C-Dihydro-toxiferin <sup>1)</sup>
konz. Schwefelsäure . . .	blau 2,5 PB 4/10 <sup>2)</sup>	blau 2,5 PB 4/10 <sup>2)</sup>
konz. Salpetersäure . . .	(olivgrün) → rotbraun → gelbbraun	(rotbraun) 5,0 YR 6/12 → hellgelb 10,0 Y 8/6
Cerisulfat-Schwefelsäure .	violett 10,0 P 3/8 → bräunlich	violett 10,0 P 3/10 → blassbraun
Ferrichlorid-Schwefelsäure . . .	blau	blau
Zimtaldehyd . . . . .	blaugrün 5,0 BG 4/6	blaugrün
Cerisulfat auf dem Papier	blauviolett 10,0 P 4/10 → farblos	blauviolett 10,0 P 4/10 → farblos
$R_e$ -Wert (Lsgm. „C“) . .	1,26	1,22
Smp. des Pikrats . . . .	181—183 <sup>0</sup>	185 <sup>0</sup>
Toxizität: HD . . . .	55 mg/kg	30 mg/kg Maus
SL . . . .	57 „,	40 „, „
DML . . . .	60 „,	65 „, „

Die Toxizitäten der Verbindung aus Fraktion 15<sub>9</sub> wurden mit dem amorphen Chlorid bestimmt.

Das UV.-Spektrum der Verbindung aus Fraktion 15<sub>9</sub> ist abgesehen von der etwas geringeren Extinktion bei allen Wellenlängen (Parallelverschiebung) identisch mit dem von C-Dihydro-toxiferin.

C. Isolierung des Nor-dihydro-toxiferins. Fraktion 1<sub>1</sub> (4,45 g) wurde fein gepulvert in Wasser aufgeschlämmt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und erschöpfend mit Äther-Chloroform 3:1 ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen haben wir zweimal mit verdünntem Ammoniak gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde solange mit Äther ausgekocht, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Die ätherischen Lösungen hat man darauf solange mit einer gesät-

<sup>1)</sup> Entnommen aus Helv. 35, 1864 (1952).

<sup>2)</sup> Verwendet man die Chloride statt der Pikrate zur Reaktion mit konz.  $H_2SO_4$ , so färbt sich diese nicht blau, sondern schwach rötlichbraun (vgl. Helv. 35, 1872 (1952)), wo diese Reaktion des C-Alkaloids K = C-Dihydro-toxiferin mit „nil“ bezeichnet ist.

tigten ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, bis keine Trübung mehr auftrat. Nach Abfiltrieren und Trocknen des amorphen Pikrates wurde dieses in möglichst wenig heissem Aceton gelöst. Beim Abkühlen fiel ein kristallines Pikrat aus, 480 mg. Nach Eingehen der Mutterlauge wurden weitere 50 mg erhalten.

Die zusammengefassten Fraktionen 1<sub>2-4</sub>, 3<sub>1-3</sub> wurden analog aufgearbeitet und lieferten weitere 397 mg des gleichen Pikrates. Weitere 30 mg liessen sich aus den Mutterlauen gewinnen.

Die Identität dieser beiden Pikrate wurde durch Überführung in die Chlormethylate und anschliessende Papierchromatographie bewiesen. Diese Chlormethylate waren ihrerseits mit dem aus Fraktion 15<sub>9</sub> isolierten Stoff identisch (Mischchromatogramme).

Sie erwiesen sich ferner auf Grund des Verhaltens im Papierchromatogramm, der Farbreaktionen, der Analyse und aller übrigen Eigenschaften mit einem authentischen Präparat von C-Dihydro-toxiferinchlorid identisch.

Das aus den Fraktionen 1<sub>1</sub> und 1<sub>2-4</sub>, 3<sub>1-3</sub> als Pikrat isolierte Alkaloid ist somit Nor-dihydro-toxiferin. Während weder die freie Base noch das Hydrochlorid bisher kristallisiert werden konnten, gelang es, das Hydrojodid und das Hydroperchlorat in kristallinem Zustand zu erhalten. Sie wurden durch Fällung aus einer wässerigen Lösung des Hydrochlorides mit einer konzentrierten Lösung von Natriumjodid bzw. Natriumperchlorat erhalten und aus Methanol-Wasser bzw. Methanol umkristallisiert.

Pikrat: 8 Std. bei 55° im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (505,47)	Ber. C 59,40	H 4,59	N 13,85%
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (507,49)	Ber. „ 59,17	„ 4,97	„ 13,80%
	Gef. „ 59,27	„ 4,98	„ 13,80%

Hydrojodid: 24 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> , HJ (404,29)	Ber. C 56,44	H 5,24	N 6,93%
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> , HJ (406,31)	Ber. „ 56,16	„ 5,71	„ 6,90%
	Gef. „ 55,86	„ 5,91	„ 6,48%

Hydroperchlorat: 24 Std. bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> ·HClO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O (385,85)	Ber. C 59,13	H 5,75	N 7,26	CH <sub>3</sub> C 3,90%
C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> ·HClO <sub>4</sub> , $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O (387,86)	Ber. „ 58,83	„ 6,24	„ 6,70	„ 3,88%
	Gef. „ 58,87	„ 5,97	„ 6,70	„ 3,63%

Farbreaktionen des Nor-dihydro-toxiferins: konz. Schwefelsäure: blau 2,5 PB 4/8; konz. Salpetersäure: (olivgrün) → rotbraun → orangegelb 7,5 YR 7/10; Cerisulfat-Schwefelsäure: (violett) 10,0 P 3/10 → orange; Ferrichlorid: blau 2,5 PB 4/8; Zimtaldehyd: blaugrün.

Smp. des Pikrates: Bei ca. 210° beginnende Zers. unter Dunkelfärbung.

Das Alkaloid aus 15<sub>9</sub> lagert sich analog wie C-Dihydro-toxiferin in verdünnten Säuren um. Auch Nor-dihydro-toxiferin ist gegen Säuren unstabil und erfährt eine ähnliche Umlagerung (die UV.-Spektren der einzelnen Umlagerungszustände sind analog denen des quartären Alkaloids), doch verläuft die Umlagerung wesentlich langsamer.

Prüfung des C-Dihydro-toxiferins und Nor-dihydro-toxiferins auf Äthyliden-, Methylen- und NCH<sub>3</sub>-Gruppen: Ozonisierung<sup>1)</sup>: Bei der Ozonisierung von 25 mg C-Dihydro-toxiferinchlorid konnte Acetaldehyd als Nitrophenylhydrazone erhalten werden. Es schmolz nach Sublimation und zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser bei 125–126° und gab mit einer authentischen Probe keine Depression des Mischschmelzpunktes.

N—CH<sub>3</sub>-Bestimmung. Nor-dihydro-toxiferin-hydrojodid (406,31).

Ber. 1 N—CH<sub>3</sub> 3,70% CH<sub>3</sub> Gef. 0,38% CH<sub>3</sub>

Dihydro-toxiferinchlorid, 1,5 H<sub>2</sub>O (355,91).

Ber. 1 N—CH<sub>3</sub> 4,25% CH<sub>3</sub> Gef. 4,67% CH<sub>3</sub>

Vinylgruppen-Bestimmung nach Doeuvre<sup>2)</sup> in Nor-dihydro-toxiferin: nil.

<sup>1)</sup> Methode: H. Bickel, H. Schmid & P. Karrer, Helv. 38, 664 (1955).

<sup>2)</sup> Methode: P. Karrer & J. Kebrle, Helv. 35, 862 (1952).

Dehydrierung von Nor-dihydro-toxiferin-hydrochlorid mit Palladium auf saurem Norit. 50 mg amorphes Nor-dihydro-toxiferin-hydrochlorid wurden mit 150 mg Palladium auf Norit nach *Schwyzer*<sup>1)</sup> im Mörser fein vermahlen und das Gemisch 30 Min. auf 290–300° erhitzt. Das Dehydrierungsgemisch wurde darauf mit Seesand vermengt und mit Methanol extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in n.-Salzsäure aufgenommen und mit Äther erschöpfend extrahiert, der die Neutralstoffe aufnahm.

Die sülzaure Lösung hat man darauf mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Äther die ätherlöslichen Basen ausgezogen.

Die wässrige Lösung hat man noch mit Chloroform ausgeschüttelt und die chloroformlöslichen Basen gewonnen.

Neutralstoffe. Nach dem Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung wurde der Rückstand an Aluminiumoxyd *Brockmann* chromatographiert. Die mit Benzol eluierte Spitzenfraktion besass ein Carbazol-ähnliches Spektrum. Sie konnte ihrer geringen Menge wegen jedoch nicht weiter gereinigt werden.

Ätherlösliche Basen. 2,3 mg gelbes Öl. Die ätherlöslichen Basen wurden an Aluminiumoxyd (6% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol erhielten wir mehrere im UV.-Licht blau fluoreszierende Fraktionen. Fraktion 3 besass das typische Spektrum eines Harmankörpers (Fig. 3). Sie wurde darauf mit Methyljodid quaternisiert. Nach Umwandlung des Jodids in das Chlorid am Ionenaustauscher wurde letzteres am Papierstreifen mit Gemisch C<sup>2)</sup> chromatographiert und der im UV.-Licht blau fluoreszierende Stoff mit Äthanol eluiert. Die alkoholische Lösung besass, wie erwartet, ein für quartäre Harmankörper typisches Spektrum mit der für Anhydroniumbasen charakteristischen Verschiebung in alkalischer Lösung (vgl. Fig. 4).

Chloroformlösliche Basen. 1,2 mg gelbes Öl. Die chloroformlöslichen Basen wurden an Aluminiumoxyd (6% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Mit Benzol-Chloroform 1:1 erhielt man mehrere im UV.-Licht fluoreszierende Fraktionen. Fraktion 4 besass ein Sempervirin-ähnliches Spektrum, konnte aber seiner geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden.

### Zusammenfassung.

Aus der schon früher von uns untersuchten Rinde von *Strychnos toxifera* aus Venezuela wurden 3 neue Alkaloide isoliert: Caracurin VIII, Caracurin IX und Nor-C-dihydro-toxiferin, die beiden ersten Basen als Chlormethylate; das Chlormethylat des Nor-C-dihydro-toxiferins war mit dem in Calebassen vorkommenden C-Dihydro-toxiferin-chlorid identisch.

Nor-C-dihydro-toxiferin enthält keine N-CH<sub>3</sub>- und keine Vinylgruppe, dagegen wahrscheinlich eine Äthylidengruppe, da beim Abbau mit Ozon Acetaldehyd entsteht. Eine CCH<sub>3</sub>-Gruppe ist vorhanden.

Durch Dehydrierung des Nor-C-dihydro-toxiferins wurde eine Verbindung mit typischem Harmanspektrum erhalten, so dass in dem Alkaloid ein  $\beta$ -Carbolinderivat vorliegen muss.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Helv. 35, 867 (1952).

<sup>2)</sup> Wassergesättigtes Methyläthylketon mit 1% Methanol.