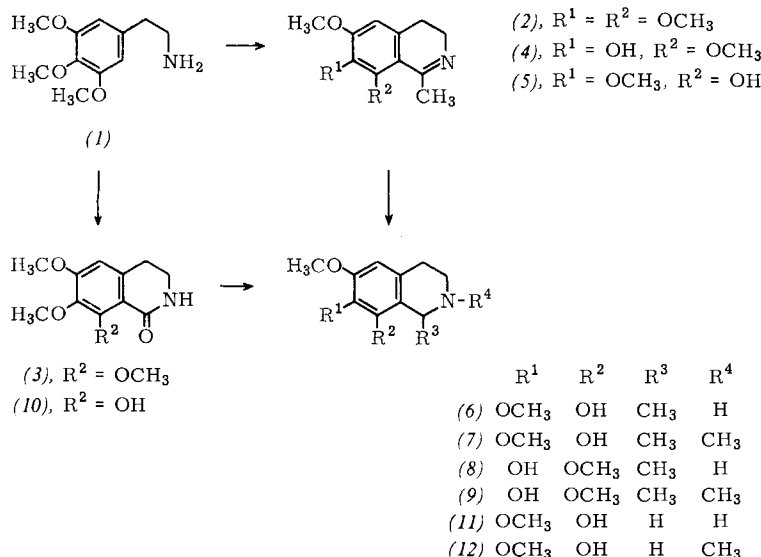


Neue Synthesen der Kaktus-Alkaloide vom Typ des 8-Hydroxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolins

A. Brossi, M. Baumann, F. Schenker und W. Leimgruber, Nutley, N.J. (USA), und Basel (Schweiz)

Das 3.4-Dihydroisochinolin-Derivat (2) und das Lactam (3) können leicht nach bekannten Methoden aus Mezcalin (1) dargestellt werden. Partielle Ätherspaltung von (2) mit 20-proz. Salzsäure ergibt 7-O-Desmethyl-(4) und 8-O-Desmethyl-(5). Letzteres wurde zu den bekannten Kaktus-Alkaloiden Anhalonidin (6) und Pellotin (7) umgesetzt, während

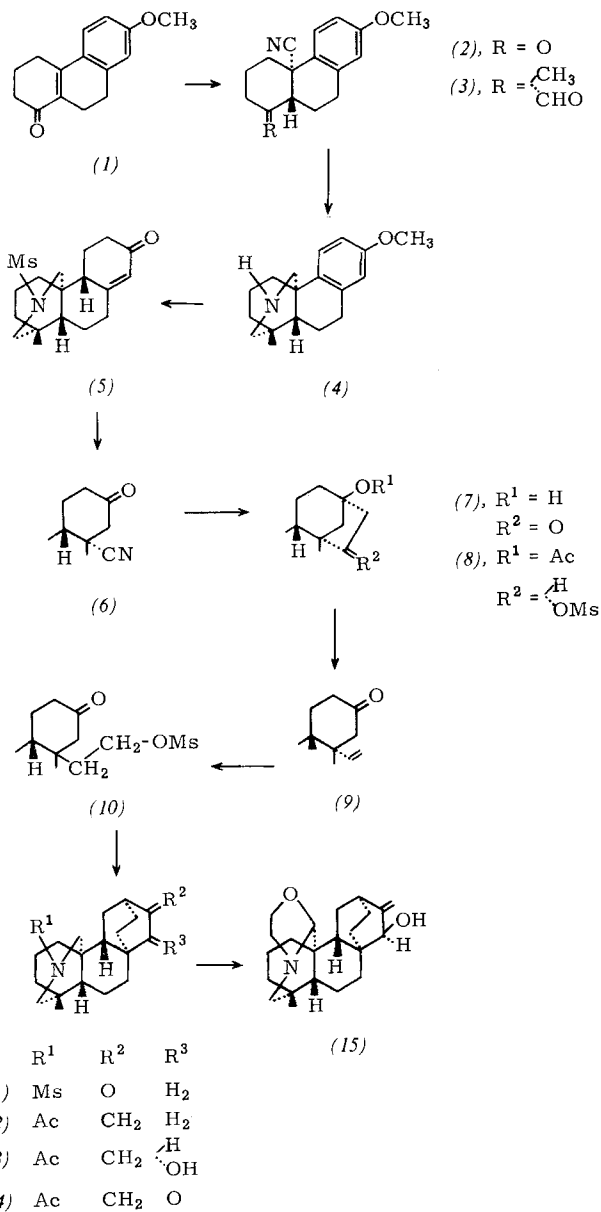


ersteres die isomeren Basen (8) und (9) lieferte. Die beiden übrigen 8-Hydroxy-tetrahydroisochinolone Anhalamin (11) und Anhalidin (12) konnten leicht aus dem 8-Hydroxylactam (10) dargestellt werden, das das Hauptprodukt der partiellen Ätherspaltung von (3) ist.

Totalsynthese von (\pm)-Atisin

W. Nagata, T. Sugawara, M. Narisada, T. Wakabayashi und Y. Hayase, Osaka (Japan)

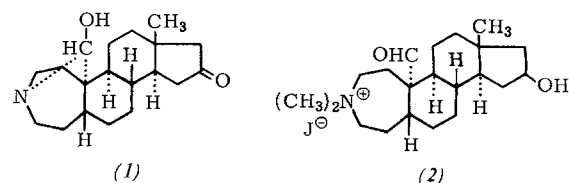
Als Ausgangsmaterial dieser ersten Totalsynthese des (\pm)-Atisins diente das Keton (1), das durch Hydrocyanierung in 68-proz. Ausbeute in die Verbindung (2) übergeführt wurde. Durch Wittig-Reaktion, Säurehydrolyse und Methylierung entstand (3). Die tetracyclische Verbindung (4) wurde in einer dreistufigen Synthese über das cyclische Lactamol dargestellt. Modifizierte Birch-Reduktion, Mesylierung und Säurebehandlung ergaben das konjugierte Keton (5). Die Gesamtausbeute betrug bis hierhin 36%. Um Ring D aufzubauen, wurde (5) hydrocyaniert zum trans-Cyanketon (6), das sich über die 14 α -Acetylverbindung in das cyclische Ketol (7) umwandeln ließ. Hieraus wurde über die Verbindung (8) durch Abbau mit Alkali (9) erhalten und dieses in fünf Schritten über (10) in (11) verwandelt. Die Ausbeute von (11) bezogen auf (6) betrug 19%. Nach Umwandlung von (11) in das exo-Olefin wurde die Mesylgruppe durch Birch-Reduktion entfernt und die Acetylgruppe eingeführt (12). Die Einführung der β -Hydroxygruppe gelang durch Umsetzung von (12) mit N-Bromsuccinimid zum umgelagerten Allylbromid, Epoxydierung und Reduktion mit Zink. Die entstehende Verbindung (13) wurde zum Enon (14) oxidiert. Es konnte bewiesen werden, daß (13) und (14) die Racemate der entsprechenden natürlichen Verbindungen waren. Da diese Verbindungen bereits von Pelletier und Mitarbeitern zum Atisin umgesetzt worden waren, stellt diese Arbeit eine stereospezifische Totalsynthese von (\pm)-Atisin (15) dar.



Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions

G. Habermehl und S. Göttlicher, Darmstadt [1]

Die Strukturen von Samandarin, Samandaron und Samandarinidin, Alkaloiden aus dem Hautdrüsensekret von *Samandera maculosa*, konnten vor einiger Zeit aufgeklärt werden. Durch eine Röntgenstrukturuntersuchung wurde nun auch die Konstitution und Konfiguration des Cycloneosamandions bestimmt. Cycloneosamandion-hydrojodid kristallisiert in orthorhombischen Prismen. Die Gitterkonstanten sind $a = 10,87 \text{ \AA}$; $b = 9,59 \text{ \AA}$; $c = 19,51 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe ist $P 2_1 2_1 2_1$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Im Cycloneosamandion (1) ist die bei den anderen Salamander-



[1] In Angew. Chem. 76, 583 (1964) muß es im Referat zum gleichen Thema heißen: S. Göttlicher als Mitautor statt G. Sommer; außerdem Zeile 3 von unten: N-Methyl-neosamandion-jodmethylat statt N-Methyl-neosamandion-jodmethylat.