

einmal aus abs. Methanol umkristallisiert. Der Identitätsbeweis mit dem unter 11. erhaltenen Produkt wird durch das IR.-Spektrum in KBr, UV.-Spektrum und papierchromatographischen Vergleich geliefert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 59. Mitteilung: A. GUGGISBERG, M. HESSE, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **49**, 1 (1966).
- [2] M. HESSE, H. HILTEBRAND, CH. WEISSMANN, W. v. PHILIPSBORN, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **44**, 2211 (1961).
- [3] M. FEHLMANN, H. KOYAMA & A. NIGGLI, *Helv.* **48**, 303 (1965).
- [4] K. BERNAUER, E. BÄCHLI, H. SCHMID & P. KARRER, *Angew. Chem.* **69**, 59 (1957).
- [5] K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **40**, 731 (1957); K. BERNAUER, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe* **17**, 225 (1959); A. R. BATTERSBY & H. F. HODSON, in R. H. F. MANSKE «The Alkaloids» VIII, S. 561, Academic Press, New York 1965.
- [6] A. T. MCPHAIL & G. A. SIM, *Proc. chem. Soc.* **1961**, 416.
- [7] S. HÜNIG, in W. FOERST, «Optische Anregung organischer Systeme», Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 184.
- [8] J. DAVOLL, *J. chem. Soc.* **1953**, 3802.
- [9] K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **43**, 717 (1960).
- [10] N. NEUSS, «Physical Data of Indole and Dihydroindole Alkaloids», Eli Lilly & Co., Indianapolis 6, Indiana, USA, Edn. 1954–1964.
- [11] W. v. PHILIPSBORN, H. MEYER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* **41**, 1257 (1958).
- [12] Vgl. [7], S. 190–191, sowie S. S. MALHOTRA & M. C. WHITING, *J. chem. Soc.* **1960**, 3812.
- [13] P. KARRER & H. SCHMID, *Helv.* **29**, 1853 (1946); **33**, 512 (1950); E. SCHLITTLER & J. HOHL, *Helv.* **35**, 29 (1952).

78. Indolalkaloide aus *Conopharyngia durissima* STAFF

134. Mitteilung über Alkaloide [1]

von J. J. DUGAN, M. HESSE, U. RENNER und H. SCHMID

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
und den pharmazeutisch-chemischen Forschungslaboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

Herrn Professor Dr. PAUL KARRER zum 80. Geburtstag gewidmet

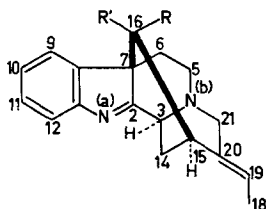
(20. II. 68)

Summary. The alkaloids akuammiline (1) and anhydrovobasindiol (6) were isolated from the trunk bark of the *Apocynaceae Conopharyngia durissima* STAFF. The structure of the unknown base anhydrovobasindiol was elucidated and this base was partially synthesised from the alkaloid vobasine. The well-known akuammiline could be correlated by LiAlH_4 reduction to picralinol (4).

Aus der Apocynaceae *Conopharyngia durissima* STAFF wurden bisher die folgenden «monomeren» Indolalkaloide isoliert [2]: Conopharyngin, Coronaridin, Hydroxyindolenin-coronaridin, Isovoacangin, Tabernoschizin und Tabersonin. Ausserdem konnten aus der Pflanze die beiden Bisindolalkaloide Conoduramin und Conodurin, zwei Isomere des Voacamins, gewonnen werden.

Eine kürzlich durchgeführte erneute Extraktion [3] der Stammrinde von *C. durissima* führte ausser zu den bereits oben erwähnten Basen zu zwei weiteren Alkaloiden, nämlich zu dem bekannten Akuammilin (1) und dem Anhydro-vobasindiol (6), einer bisher noch unbekannten Verbindung.

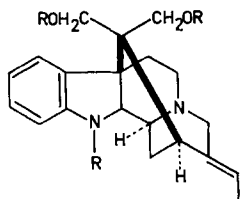
Akuammilin (**1**), $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $[\alpha]_D = +48^\circ$ (Äthanol), $= +83^\circ$ (Chloroform) zeigt einen Smp. von $157\text{--}161^\circ$ ¹⁾. Die in der Literatur publizierten spektralen Daten (UV.-[5], IR.-[6], NMR.-[6] und Massen-[6] Spektrum) stimmen mit den von uns gefundenen Werten (vgl. experimentellen Teil) überein.



- 1** $R = C(17)OCH_3$, $R' = C(22)H_2O-COCH_3$, Akuammilin
2 $R = R' = CH_2OH$
3 $R = R' = CH_2-O-COCH_3$

Reduktion von Akuammilin (**1**) mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran lieferte das Diol Akuammilinol (**2**), $C_{20}H_{24}N_2O_2$, das mit Acetanhydrid/Pyridin das entsprechende O,O-Diacetylderivat **3**, $C_{24}H_{28}N_2O_4$, gab. Die Verbindungen **1**, **2** und **3** besitzen alle ein Indolenin-Chromophor, welches im UV.-Spektrum bei 266 nm ($\log \epsilon = 3,72$) und im IR.-Spektrum bei ca. 1635 und 1600 cm^{-1} absorbiert. Die Massenspektren dieser drei Indolenine zeichnen sich durch den Verlust der beiden an C(16) haftenden Substituenten aus. Ausser kleinen Spitzen bei m/e 122 (ein Piperidinium-Ion) wurden keine weiteren intensiven Pike registriert.

Energische Reduktion von Akuammilin mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran im Bombenrohr während 15 Std. bei 105° gab in guter Ausbeute das Indolindiol Picralinol (**4**), $C_{20}H_{26}N_2O_2$, welches sich mit Acetanhydrid/Pyridin in die



- 4** $R = H$
5 $R = COCH_3$

entsprechende N,O,O-Triacetylverbindung **5** überführen liess. Die durch Reduktion von Akuammilin erhaltene Probe stimmt in den IR.-, UV.- und Massenspektren mit einer aus Picralin bereiteten [7] Probe von Picralinol überein. Ausserdem sind die R_f -Werte und Farbreaktionen gleich, und der Mischschmelzpunkt beider Präparate zeigte keine Depression.

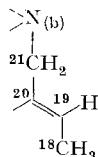
Die Bereitung von Picralinol aus Akuammilin mit Lithiumaluminiumhydrid war bisher noch nicht gelungen [6].

Das zweite Alkaloid, *Anhydrovobasindiol* (**6**), $C_{20}H_{24}N_2O$, $[\alpha]_D = -284^\circ$ (Chloroform), Smp. $200\text{--}204^\circ$, besitzt ein Indolchromophor, UV.-Maxima (Methanol) bei 224 nm ($\log \epsilon = 4,85$), 285 (3,98) und 293 (3,88). Im IR.-Spektrum ($CHCl_3$) werden Absorptionen für eine $>NH-$ (3289 cm^{-1}) und eine $>N-CH_3-$ (2790 cm^{-1}) Gruppe gefunden; keine Carbonylabsorption. Im NMR.-Spektrum ($CDCl_3$)²⁾ werden die folgen-

¹⁾ Für das aus *Picralima nitida* STAFF isolierte Akuammilin wurde gefunden: Smp. 160° , $[\alpha]_D = +48^\circ$ (Äthanol) [4].

²⁾ Chemische Verschiebungen relativ zu internem Tetramethylsilan.

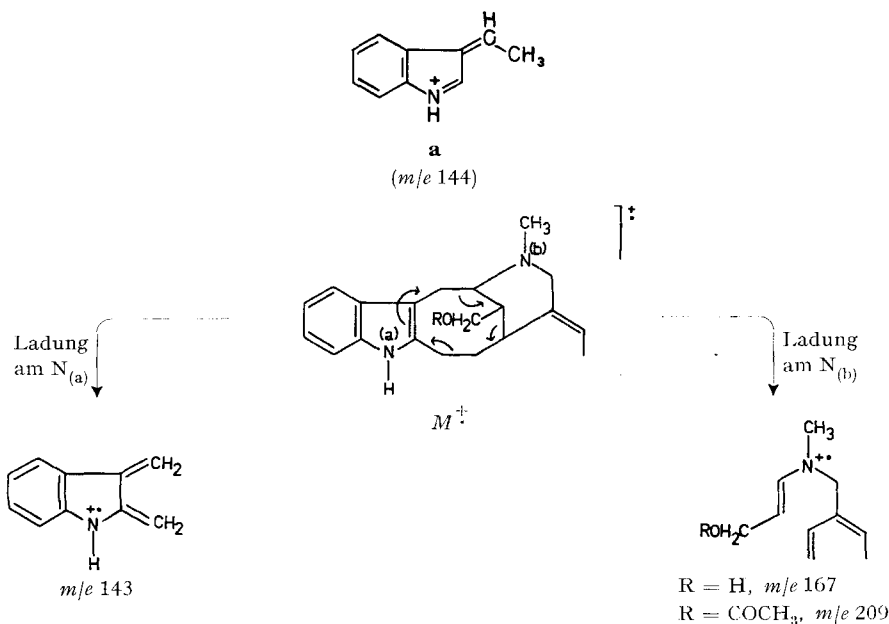
den Absorptionen beobachtet: breites Singulett bei 8,34 ppm ($>NH$), zwei Aromatenmultiplette bei 7,76–7,50 und 7,35–7,00 ppm (1 H an C-12 bzw. 3 H an C-9, C-10 und C-11), ein Dublett ($J = 9,5$ Hz) mit Feinaufspaltung ($J = 2$ Hz) bei 5,15 ppm (1 H an C-3), ein triplettartiges unsymmetrisches Signal ($\langle J \rangle \approx 10,5$ Hz) bei 3,83 ppm (1 H an C-17) und ein Singulett bei 2,53 ppm ($>N_{(b)}-CH_3$). Im Spektrum finden sich ferner Signale, die folgender Teilstruktur entsprechen:



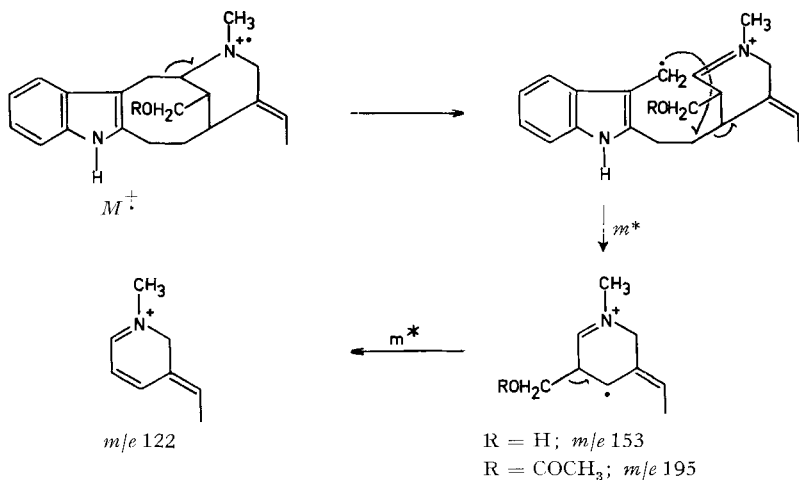
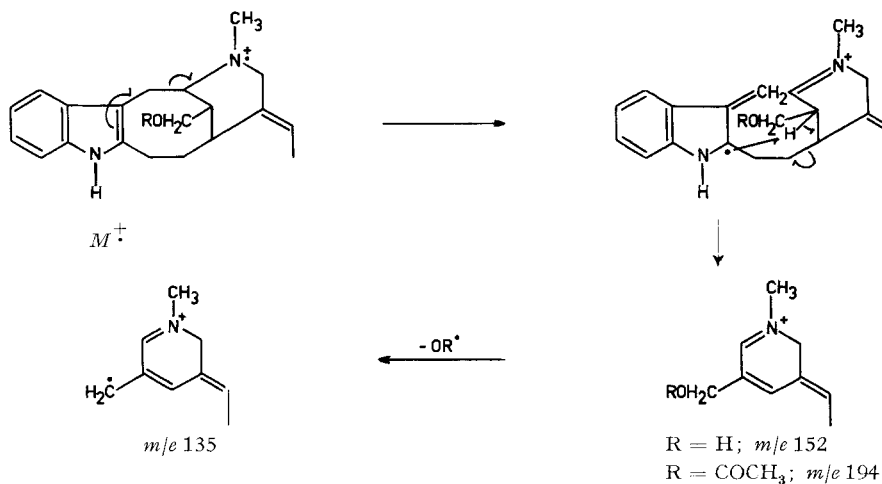
Das Massenspektrum von Anhydrovobasindiol ist wenig signifikant; die Pike bei m/e 293, 279 und 122 entsprechen dem Verlust einer OH- bzw. HO-CH₂-Gruppe aus dem Molekular-Ion bzw. einem Piperidinring.

6 enthält keine OCH₃-Gruppe und lässt sich nicht acetylieren. Aus diesen Befunden und den spektralen Daten geht hervor, dass die Sauerstoff-Funktion in **6** Teil einer Äthergruppierung sein muss.

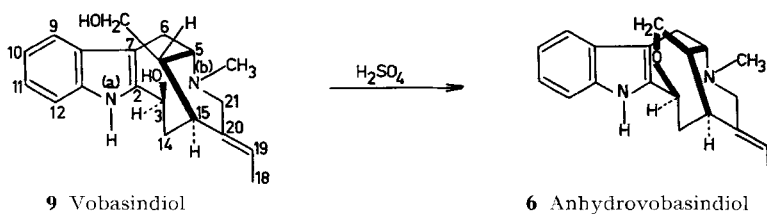
Reduktion von Anhydrovobasindiol mit Lithiumaluminiumhydrid (in Tetrahydrofuran, Bombenrohr) liefert den kristallisierten Alkohol **7** ($M^+ = 310$), der mit Acetanhydrid/Pyridin in die Monoacetylverbindung **8** ($M^+ = 352$) überführt wird. Das massenspektrometrische Verhalten der Verbindungen **7** und **8** stützt die den Verbindungen zugewiesene Struktur eines Desoxovobasinols bzw. eines O-Acetyl-desoxovobasinols. Das Spektrum von **7** lässt im oberen Massenbereich Pike erkennen, die dem Verlust von CH₃, H₂O und CH₂OH aus dem Molekular-Ion entsprechen. Intensive Spitzen liegen im unteren Massenbereich bei m/e 167, 153, 152, 144 (*a*),



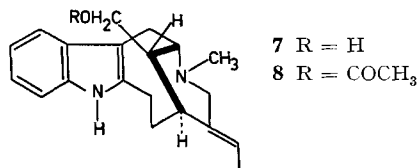
135 und 122. Die anderen fünf Ionen enthalten das basische Stickstoffatom und zum Teil – wie aus dem Vergleich mit dem Massenspektrum der Acetylverbindung **8** hervorgeht – die Hydroxylgruppe. Die mögliche Genese dieser Ionen geht aus den Schemata hervor.



Die für **6** abgeleitete Struktur liess sich durch eine Partialsynthese – Wasserabspaltung aus Vobasindiol (**9**) [8] durch Behandeln mit 2*N* Schwefelsäure bei 20° –



bestätigen. Das partialsynthetische und das natürliche Präparat stimmen in allen Eigenschaften, auch der Drehung ($[\alpha]_D = -285^\circ$ (Chloroform)), überein.



Da die absolute Konfiguration von Vobasin bekannt ist, vgl. [2], repräsentiert die in Struktur **6** dargestellte ebenfalls die absolute Konfiguration.

Kürzlich wurde einem Alkaloid aus *Tabernaemontana psychotrifolia* HBK., dem Taberpsychin, ebenfalls die Struktur **6** zuerteilt [9]. Die publizierten physikalischen Daten von Taberpsychin lassen keine Unterschiede zu denen von **6** erkennen. (Die spezifische Drehung des Taberpsychins ist nicht angegeben.)

Wir danken Dr. G. F. SMITH, University of Manchester, für eine Vergleichsprobe Picralinol und unserem Mikrolabor unter Leitung von Herrn H. FROHOFER für Analysen und IR.-Spektren. J. J. D. dankt dem NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA für ein Stipendium. Auch diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Abdampf-Operationen bei 50° im Rotationsverdampfer bei 12 Torr. Dünnschichtchromatogramme an Silicagel HF 254 (MERCK). Farbreaktionen mit Kaliumjodoplatinat-Lösung [10]. UV.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in 95-proz. Äthanol; Angaben in nm (log ϵ). Angaben der IR.-Spektren in cm^{-1} . NMR.-Spektren in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard bei 100 MHz; chem. Verschiebungen in ppm. Die Abkürzungen bedeuten: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett. Massenspektren (MS.) auf A.E.I.-Gerät Typ MS 9 (70 eV, Direkt-einlass). Die genauen Massenbestimmungen wurden durch die Peak-matching-Methode erhalten; Angaben in m/e (rel. %).

1. **Isolierung der Gesamtalkaloide:** 99 kg gemahlene Stammrinde von *Conopharyngia durissima* STAFF (Handelsware, Provenienz: Kongo) wurden dreimal mit je 100 l Methanol ausgeführt, die Extrakte abzentrifugiert und im Vakuum auf etwa 30 l eingengt. Von kristallin abgeschiedenen Neutralsubstanzen [11] (3 kg) wurde abgesaugt und das Filtrat im Vakuum auf 10 l weiter eingengt. Der konzentrierte Extrakt wurde mit 20 l 10-proz. Essigsäure verdünnt, die Lösung durch Filtration über Hyflo geklärt und mit konz. Ammoniaklösung alkalisch gestellt. Die dabei abgeschiedenen Rohbasen wurden durch Filtration abgetrennt, der Filtrerrückstand unter Rühren in 3 l 2N Essigsäure eingetragen, die essigsäure Lösung von ungelöstem Harz abdekantiert, mit konz. Ammoniaklösung alkalisch gestellt und dreimal mit je 2 l Benzol-Äther-Gemisch (1/1) ausgeschüttelt. Die Benzol-Äther-Extrakte wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockene eingedampft. Als schaumiger, fester Rückstand verblieben 198 g Gesamtalkaloide (0,2% der Stammrinde).

1.1. **Anhydrovobasindiol:** 40 g Gesamtalkaloide wurden an 1,2 kg Aluminiumoxid der Aktivität II chromatographiert. Die Eluate mit Benzol und Benzol/Äther (9/1) wurden vereinigt (11,8 g) und daraus wie früher angegeben [3] die Alkaloide *Isovoacangin*, *Conopharyngin*, *Conodurin* und *Conoduramin* isoliert. Aus den nachfolgenden Eluaten mit Benzol/Äther (1/1) und Äther wurden durch Eindampfen 14,6 g einer gereinigten Alkaloidfraktion erhalten, die in 100 ml 2N Essigsäure gelöst wurde. Die Lösung wurde unter Rühren tropfenweise mit gesättigter KBr-Lösung versetzt, bis im Überstand der aufgetretenen Fällung keine weitere Trübung durch die zutropfende KBr-Lösung mehr festzustellen war. Von den ausgefällten Hydrobromiden wurde abgesaugt, das Filtrat mit konz. Ammoniaklösung alkalisch gestellt und ausgeäthert. Die Hydrobromidfällung wurde nochmals in 50 ml 2N Essigsäure gelöst und die Fällung mit gesättigter KBr-Lösung wiederholt.

Nach dem Absaugen der Hydrobromide wurde das Filtrat wiederum alkalisch gestellt und ausgeäthert. Die Ätherextrakte wurden vereinigt, getrocknet und eingedampft, wobei 7 g einer angereicherten Alkaloidfraktion als farbloser Schaum anfielen. Diese Alkaloidfraktion wurde durch 28-stufige CRAIG-Verteilung zwischen Zitronensäure-Phosphatpuffer nach McILVAIN vom pH 4,3 und Benzol/Äther 1/1 fraktioniert. Die Verteilungskurve zeigte Maxima bei den Fraktionen 1, 16 und 25, Minima bei den Fraktionen 9 und 21. Dementsprechend wurden jeweils die Fraktionen 0–9 (2,5 g), 10–21 (1,3 g) und 22–28 (3,2 g) vereinigt. Die Fraktionen 0–9 wurden erneut über 28 Stufen nach CRAIG zwischen Zitronensäure-Phosphatpuffer vom pH 5,2 und Benzol/Äther (1/1) verteilt. Die Verteilungskurve zeigte Maxima bei den Fraktionen 5, 12, 17 und 27, Minima bei den Fraktionen 10, 15 und 22. Die Fraktionen 1–8 wurden vereinigt und mit Äther angerieben: Es kristallisierten 250 mg Anhydrovobasindiol.

1.2. *Akuammilin*: Die Fraktionen 10–21 der ersten CRAIG-Verteilung wurden erneut 28-stufig zwischen Zitronensäure-Phosphatpuffer vom pH 4,1 und Benzol/Äther 1/1 verteilt. Die Verteilungskurve deckte sich im Bereich der Fraktionen 10–20 mit derjenigen einer einheitlichen Substanz (Maximum bei Fraktion 15). Diese Fraktionen wurden zusammengefasst und aus Äther/Petroläther umkristallisiert: 180 mg *Akuammilin* in farblosen, trapezförmigen Blättchen.

2. (+)-*Akuammilin* (**1**) wurde aus Äther/Petroläther und aus Methanol umkristallisiert. Smp. 157–161°. $[\alpha]_D^{24} = +48^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,975$; Äthanol), $= +83^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,50$; Chloroform). UV.: λ_{\max} 266 (3,73); λ_{\min} 242 (3,54). IR. (CHCl_3): 1735 ($-\text{OCOCH}_3 + \text{COOCH}_3$), 1620 ($>\text{C}=\text{N}-$), 1600 (Indolenin); (KBr, CaF_2 -Prisma): zwei Banden bei 1748 und 1733. NMR.: 7,72–7,52 (M; 2 arom. H), 7,4–7,0 (M; 2 arom. H), 5,44 (Q mit Feinaufspaltung; $J = 7$ Hz, H-C(19)), 4,56 (breites D; $J = 4,5$ Hz, H-C(3)), 4,07 (unscharfes D; $J = 17$ Hz, H-C(21), welches allylisch mit H-C(17) und homoallylisch mit C(18) H_3 koppelt), 3,76 (S; ca. 3 H, $-\text{COOCH}_3$), 3,12 D; $J = 17$ Hz, H-C(21)), 1,65 (D mit Feinaufspaltung; $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, C(18) H_3), 1,58 (S; 3 H, $-\text{OCOCH}_3$). Massenspektrum: 394 (M^+ , 100), 335 (43), 321 (99), 249 (18), 180 (17), 168 (20), 121 (24).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber. C 70,03	H 6,57	N 7,27	OCH_3 7,87	(O) COCH_3 10,92	(C) CH_3 7,61%
(394,19)	Gef. „ 70,52	„ 6,64	„ 7,10	„ 8,40	„ 10,37	„ 6,74%

Hochaufgelöste Pike im Massenspektrum

Gef.	Ber.	Summenformel	Gef.	Ber.	Summenformel
$394,1892 \pm 0,0020$	394,1892	$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	$180,1027 \pm 0,0009$	180,1024	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_2$ ca. 30%
$335,1766 \pm 0,0017$	335,1759	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2$	$180,0812 \pm 0,0009$	180,0813	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}$ ca. 70%
$321,1598 \pm 0,0016$	321,1603	$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$	$168,0805 \pm 0,0008$	168,0813	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$ ca. 75%
			$168,0696 \pm 0,0017$	168,0687	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}$ ca. 25%
			$121,0885 \pm 0,0007$	121,0891	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$

3. *Akuammilinol* (**2**): 43 mg **1** wurden mit 100 mg LiAlH_4 in 4 ml Tetrahydrofuran 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der Aufarbeitung mit ges. wässriger Kaliumnatriumtartrat-Lösung und Chloroform erhielt man aus Essigester 29 mg **6** vom Smp. 246–250°. UV.: λ_{\max} 266 (3,72); λ_{\min} 242 (3,51). IR. (Nujol): 3250 (OH), 1635 ($>\text{C}=\text{N}-$), 1600 (Indolenin). Massenspektrum: 324 (M^+ , 100), 293 (75).

Das in üblicher Weise bereite Di-O-acetylderivat **3** wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Methanol/Aceton (1/3) gereinigt und bei 150°/0,005 Torr als viskoses Öl destilliert. UV.: λ_{\max} 268 (3,74); λ_{\min} 241 (3,57). IR. (CHCl_3): 1741 (OCOCH_3), 1630 ($>\text{C}=\text{N}-$), 1600 (Indolenin). NMR.: 2,12 und 1,80 (2 S; je ≈ 3 H; 2 OCOCH_3). Massenspektrum: 408 (M^+ , 93), 349 (31), 335 (100), 275 (42), 247 (29), 246 (40), 180 (35).

4. *Pieralinol* (**4**): 28 mg **1** und 27 mg LiAlH_4 in 3 ml Tetrahydrofuran hat man unter N_2 im abgeschmolzenen Rohr 15 Std. auf 105° erhitzt. Nach der wie voranstehend beschriebenen Aufarbeitung erhielt man aus Essigester 20 mg Pieralinol (**4**) vom Smp. 235–238°. Smp. einer Vergleichsprobe [7] 226–232°; Misch-Smp.: 226–234°. $[\alpha]_D^{24} = -156^\circ \pm 7^\circ$ ($c = 0,315$; Methanol). UV.: λ_{\max} 293 (3,46), 243 (3,80); λ_{\min} 266 (2,90), 228 (3,62). IR. (Nujol): 3470, 3310 (NH, OH), 1600 (Indolin); identisch mit dem IR.- und Massenspektrum einer Vergleichsprobe, auch die Rf-Werte waren gleich.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	MG. Ber. 326	Gef. 326 (MS.)
--------------------------------------------------	--------------	----------------

4 (13 mg) bildete mit Pyridin/Essigsäureanhydrid (80°; 2 Std.) ein N,O,O-Triacetylderivat 5, das durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Methanol/Aceton 1/1) und Destillation bei 170°/0,005 Torr als farblores, einheitliches Öl anfiel (12 mg). UV.: λ_{max} 279 (3,57), 253 (4,07); λ_{min} 230 (3,74). IR. (CHCl₃): 1739 (–OCOCH₃), 1658 (\geq N–COCH₃), 1600 (Indolin). Massenspektrum: 452 (M⁺, 10), 437 (4), 409 (3), 393 (58), 379 (2), 349 (2), 333 (3), 293 (7), 280 (11), 220 (21), 144 (100), 130 (14).

5. Das *Anhydrovobasindiol* (6) wurde aus Äther und Methanol umkristallisiert. Smp. 200–204°, $[\alpha]_D^{25} = -284^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,873$; CHCl₃); $-281^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,674$; CHCl₃). UV. (Methanol): λ_{max} 293 (3,88), 285 (3,98), 224 (4,85); λ_{min} 250 (3,46). IR. (CHCl₃): 3497, 3289 (NH), 2790 (N)CH₃, in KBr: 3413, 3289 (NH), 2778 (N)CH₃. NMR.: 8,34 (breites S (1 indol. NH)), 7,76–7,50 (M; H–C(12)), 7,35–7,0 (M; 3 arom. H), 5,39 (Q mit Feinaufspaltung; $J = 7$ Hz, H–C(19)), 5,15 (D mit Feinaufspaltung; $J_1 = 9,5$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, H–C(3)), 3,83 (T-artiges unsymmetrisches Signal mit «J» $\approx 10,5$ Hz, H–C(17)), 3,60 (D mit Feinstruktur; $J = 14,5$ Hz, H–C(21), das noch allylisch mit H–C(19) und homoallylisch mit den H-Atomen an C(18) kuppelt), 2,94 (D; $J = 14,5$ Hz, H–C(21), 2,53 (S; N(b)–CH₃), 1,69 (D mit Feinaufspaltung; $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, H₃C(18)); in CCl₄: 8,25 (breites S; NH), 7,56–7,34 (M; H–C(12)), 7,15–6,85 (M; 3 arom. H); 2,44 (S; N(b)–CH₃). Massenspektrum: 308 (M⁺, 100), 293 (24), 279 (10), 154 (M⁺⁺, 17), 122 (84), 121 (60), 107 (15). Hochaufgelöste Massenspike: 308,1869 \pm 0,0030 (C₂₀H₂₄N₂O), 122,0969 \pm 0,0012 (C₈H₁₂N).

C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O	Ber.	C 77,88	H 7,84	N 9,08	CH ₃ (N) 4,86	CH ₃ (C) 4,86%
(308,19)	Gef.	„ 78,02	„ 8,07	„ 9,08	„ 3,11	„ 3,02%

kein OCH₃.

6. *Dihydro-anhydrovobasindiol* (7): 3 mg des Alkaloids 6 in 2 ml Tetrahydrofuran wurden mit 10 mg Lithiumaluminiumhydrid in zugeschmolzenem Rohr unter N₂ 4 Std. auf 105° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus Methanol/Äthylacetat einheitliche Kristalle vom Smp. 228–232°. Massenspektrum 70 eV: 310 (M⁺, 26), 295 (13), 292 (11), 291 (11), 279 (6), 277 (7), 180 (8), 167 (33), 166 (16), 165 (14), 154 (30), 153 (48), 152 (52), 144 (35), 136 (21), 135 (30), 134 (21), 130 (14), 122 (100). 12 eV: 310 (15), 295 (4), 292 (6), 279 (3), 277 (3), 179 (3), 167 (19), 165 (15), 153 (100), 152 (14), 135 (26), 122 (48).

3 mg der oben angeführten Verbindung wurden mit Pyridin/Essigsäureanhydrid acetyliert (3/2 Std., 80°). Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 170°/0,005 Torr die Acetylverbindung 8 als farblosen Lack. IR. (CHCl₃): 3484 (indol.) 2778 ((N)CH₃?), 1730 (–OCOCH₃). UV.: λ_{max} 291 (3,80), 284 (3,83), 228 (4,48); λ_{min} 250 (3,46). Massenspektrum: (Atlas CH-4) 352 (M⁺, 38), 327 (4), 292 (37), 278 (7), 263 (5), 209 (20), 195 (46), 148 (23), 146 (16), 144 (15), 143 (13), 135 (91), 122 (100).

7. *Anhydrovobasindiol* (6) aus *Vobasindiol* (9): 50 mg 9 liess man 1 Std. bei 20° mit 5 ml 2N H₂SO₄ stehen. Nach Verdünnen mit Wasser wurde ammoniakalisch gestellt und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug gab nach Kristallisation 34 mg eines Alkaloids, das nach weiteren Umkristallisationen bei 198–202° schmolz. $[\alpha]_D^{25} = -285^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,573$; CHCl₃). Die Mischprobe (198–202°) und die IR.-Spektren (KBr) zeigten Identität mit *Anhydrovobasindiol* (6) an.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 133. Mitteilung: A. GUGGISBERG, A. A. GORMAN, B. W. BYCROFT & H. SCHMID, *Helv.* 52, 76 (1969).
- [2] M. HESSE, «Indolalkaloide in Tabellen», Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, Ergänzungswerk 1968.
- [3] U. RENNER, D. A. PRINS & W. G. STOLL, *Helv.* 42, 1572 (1959).
- [4] T. A. HENRY, *J. chem. Soc.* 1932, 2759.
- [5] M. F. MILLSON, R. ROBINSON & A. F. THOMAS, *Experientia* 9, 89 (1953).
- [6] L. OLIVIER, J. LÉVY, J. LE MEN, M.-M. JANOT, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Ann. pharmaceut. franç.* 22, 35 (1964).
- [7] L. OLIVIER, J. LE MEN, J. LÉVY & M.-M. JANOT, *Ann. pharmaceut. franç.* 20, 361 (1962).
- [8] U. RENNER, D. A. PRINS, A. L. BURLINGAME & K. BIEMANN, *Helv.* 46, 2200 (1963).
- [9] P. R. BENOIN, R. H. BURNELL & J. D. MEDINA, *Tetrahedron Letters* 1968, 807.
- [10] E. SCHLITTLER & J. HOHL, *Helv.* 35, 29 (1952).
- [11] R. HANNA, *Lloydia* 27, 40 (1964).