

**258. Sorellin und Hobartin, zwei neue Indolalkaloide aus
Aristotelia peduncularis (LABILL.) HOOK. F.**

173. Mitteilung über organische Naturstoffe¹⁾²⁾

von Rolf Kyburz^{a)}, Emanuel Schöpp^{a)}, I. Ralph C. Bick^{b)} und Manfred Hesse^{a)}

^{a)} Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

^{b)} Department of Chemistry, University of Tasmania, Hobart 7001, Australien

(3.X.79)

Soreline and Hobartine, Two New Indole Alkaloids from *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.

Summary

From *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F. two new indole alkaloids, sorelline (**1**) and hobartine (**2**), have been isolated. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data (the formulae represent their relative configurations). The alkaloids **1** and **2** have closely related structures with a monosubstituted indole moiety and an unarranged monoterpane unit in the aliphatic part.

Aus der in Tasmanien (Australien) beheimateten *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F., die zur Familie der *Elaeocarpaceae* gehört, wurde bisher nur die Struktur des Hauptalkaloids Peduncularin aufgeklärt [2]. Aus weiteren Alkaloidfraktionen wurden zwei Basen isoliert, für die die Namen Sorellin (**1**) und Hobartine (**2**) vorgeschlagen werden³⁾ und deren Strukturzuweisung Gegenstand dieser Arbeit darstellt.

1. *Sorellin* (**1**; $C_{20}H_{24}N_2$, $M = 292$, $[\alpha]_D^{22} = +157^\circ$ ($CHCl_3$)) enthält einen 3-substituierten Indol-Chromophor, wie aus dem UV-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum ersichtlich ist (s. auch [2]). Ferner wird dieser Befund durch das Massenspektrum von **1** gestützt, in dem zwar m/z 130 (**a**, vgl. *Schema 2*) auftritt, m/z 144, typisch für 2,3-disubstituierte Indolderivate, jedoch fehlt.

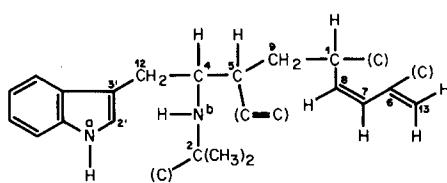
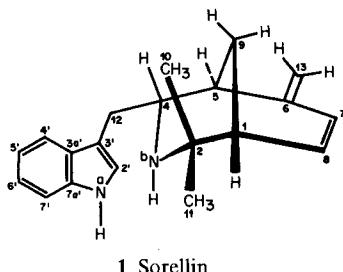
Aus den NMR-Spektren lässt sich die Struktursequenz **1A** ableiten (*Schema 1*): Die Methylengruppe $H_2C(12)$ ist direkt an den Indolkern gebunden; dafür spricht die allylische chemische Verschiebung (2,81 und 2,73 ppm) ihrer Protonen, die ausserdem eine signifikant erhöhte geminale Kopplungskonstante ($J = 14,5$ Hz) aufweisen, was auf die Nachbarschaft eines π -Systems schliessen lässt. Das Signal von $H-C(2')$ bei 6,97 ppm ist durch eine allylische Kopplung mit den Protonen der erwähnten Methylengruppe leicht aufgespalten. Das Methinproton $H-C(4)$

¹⁾ 174. Mitt. s. [1].

²⁾ Teil der geplanten Dissertation von R.K., Universität Zürich.

³⁾ Die Namen sind von geographischen Bezeichnungen aus der Umgebung des Fundortes abgeleitet.

Schema 1



1 Sorellin

1A

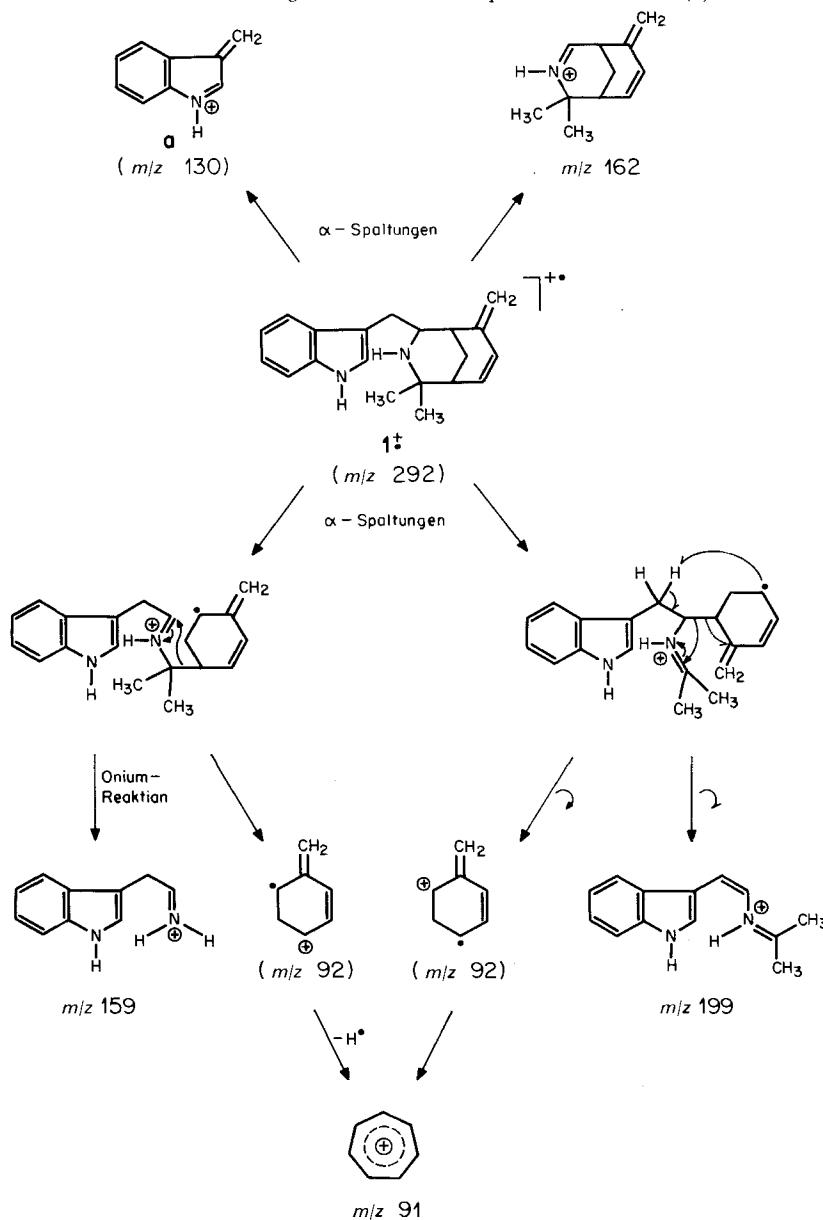
steht vicinal zu H₂C(12) und H—C(5), was mit Entkopplungsexperimenten nachgewiesen wurde; seine chemische Verschiebung (3,48 ppm) lässt ausserdem darauf schliessen, dass N_b an C(4) gebunden ist. Aus dem ‘off-resonance’-¹³C-NMR.-Spektrum ist ersichtlich, dass zwei Protonen an N-Atome gebunden sind; N_a ist sekundär (Signal von H—N_a bei 8,23 ppm), folglich muss auch N_b sekundär sein. Im *sp*³-Bereich erscheinen bei tiefem Feld ein *d* bei 53,8 und ein *s* bei 53,2 ppm, die den Substituenten an N_b zugeordnet werden können – einerseits C(4), andererseits dem quaternären C(2). Das ¹H-NMR.-Spektrum enthält zwei Methyldoppeltsignale bei 1,27 und 1,00 ppm, welche nicht aufgespalten sind; die beiden Methylgruppen müssen folglich an ein quaternäres C-Atom gebunden sein. Die chemische Verschiebung der Methyldoppeltsignale deutet darauf hin, dass dieses (einzigste) quaternäre C-Atom einen entschirmenden Substituenten (N_b) trägt, vgl. **1A** in *Schema 1*.

Durch Entkopplungsexperimente (vgl. exper. Teil) wurde nachgewiesen, dass das Methinproton H-C(5) (Signal bei 2,38 ppm) mit den Protonen an C(9) (Signale bei 2,04 und 1,76 ppm) gekoppelt ist und diese wiederum mit dem Proton an C(1) (Signal bei 2,01 ppm). Die geminale Kopplung der zwei Protonen an C(9) beträgt 13,2 Hz, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass C(9) nicht an ein sp^2 -C-Atom gebunden ist. Hingegen sind die Methinprotonen H-C(5) und H-C(1) allylständig: Bei H-C(5) folgt dies eindeutig aus der chemischen Verschiebung, bei H-C(1) aus der 6-Hz-Kopplung mit dem Vinylproton H-C(8) (Signal bei 5,93 ppm), welche vicinal ist (allylische Kopplungen erreichen nicht diese Grösse). H-C(8) ist mit H-C(7) (Signal bei 6,34 ppm) gekoppelt (Entkopplungsexperiment); die Kopplungskonstante beträgt 9,5 Hz, folglich liegt eine 1,2-disubstituierte Doppelbindung C(7)=C(8) in (Z)-Konfiguration vor.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält noch die Signale von zwei vinylischen Protonen (5,07 und 4,74 ppm), die keine vinylische Kopplung aufweisen; dem entspricht im 'off-resonance'- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum das t im sp^2 -Bereich (114,7 ppm). Sorellin enthält offenbar – wie auch Peduncularin – eine exocyclische Methylidengruppe (IR. (CHCl_3): 891 cm^{-1}), deren Protonen untereinander mit einer geminalen Kopplungskonstante von 2,5 Hz gekoppelt sind. Beim Signal bei 4,74 ppm wird dieses Aufspaltungsmuster überdeckt von einer nicht aufgelösten weiteren Kopplung. Erst wenn bei 5,93 ppm ($\text{H}-\text{C}(8)$) eingestrahlt wird, tritt die geminale Kopplung beim Signal bei 4,74 ppm hervor. Diese geringe Änderung im Aufspaltungsmuster war reproduzierbar – folglich ist $\text{H}-\text{C}(8)$ mit einem Proton der exocyclischen Methylidengruppe $\text{H}_2\text{C}(13)=\text{C}(6)$ gekoppelt.

Aus diesem Befund folgt, dass ein konjugiertes Dien vorliegt. Dieses sollte auch UV.-spektroskopisch nachweisbar sein. Das UV.-Spektrum unterscheidet sich auch geringfügig von demjenigen eines reinen Indol-Chromophors: es enthält eine zusätzliche Infexion bei 241 nm, und das Minimum bei 258 nm (normalerweise 244 nm, $\log \varepsilon = 3,14$ [2]) ist etwas verschoben und höher als erwartet ($\log \varepsilon = 3,63$).

Schema 2. Wichtigste Ionen im Massenspektrum von Sorellin (1)



Da das UV.-Spektrum ansonsten mit demjenigen eines Indol-Chromophors übereinstimmt (vgl. exper. Teil), ist das Dien nicht konjugativ mit dem Indolteil verbunden.

Damit ist die oben erwähnte Sequenz **1A** bewiesen; es sind nur noch zwei Bindungen, von den C-Atomen 1, 2, 5 und 6 ausgehend, zu schliessen: Da H-C(5) aufgrund der chemischen Verschiebung allylständig ist, muss es an C(6) gebunden sein. Die andere Bindung, C(1)-C(2), lässt sich nicht direkt beweisen (keine H,H-Kopplung), sie ergibt sich aber, da gar keine weiteren Möglichkeiten offenstehen (der dritte Substituent an C(1) darf nicht entschirmend sein (Signal von H-C(1) bei 2,01 ppm); diese Forderung ist in der postulierten Struktur **1** erfüllt).

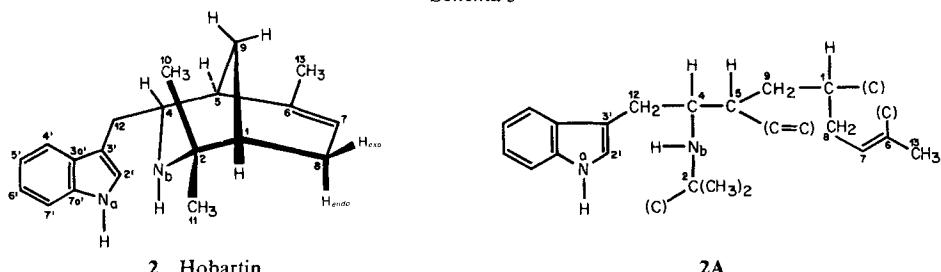
Abgesehen von der Konfiguration an C(4) ist die relative Konfiguration von **1** festgelegt. Der sechsgliedrige Ring mit den C-Atomen 1, 8, 7, 6, 5, 9 liegt wegen der drei sp^2 -Zentren in ausgeflachter («Briefumschlag») Form vor. Aus Modellbetrachtungen ergibt sich, dass die Konformation des anderen Sechsringes mit den Atomen 1, 2, N_b, 4, 5, 9 von der Konfiguration an C(4) abhängt: Bei *exo*-Substitution wird die Wannen-Form, bei *endo*-Substitution die Sessel-Konformation bevorzugt. Die Frage nach der Konfiguration an C(4) lässt sich nicht mit Hilfe der vicinalen Kopplung zwischen H-C(4) und H-C(5) entscheiden, denn aufgrund der dihedralen Winkel zwischen den beiden Protonen ist für beide Epimeren das gleiche Kopplungsmuster zu erwarten. Ein Argument für das Vorliegen der in *Schema 1* für **1** dargestellten *endo*-Substitution an C(4) folgt aus dem Vergleich der ¹H-NMR.-Spektren von **1** und dem in seiner Struktur sehr ähnlichen Hobartin (**2**, s. unten): Die Substitution an C(4) in **2** scheint nach den NMR.-spektroskopischen Daten *endo* zu sein. Das Signal von H-C(4) in **2** erscheint bei 3,49 ppm. Die Resonanzposition von H-C(4) in **1** ist 3,48 ppm. Dies legt den Schluss nahe, dass auch die chemische Umgebung gleich oder sehr ähnlich ist. Bei *exo*-Substitution an C(4) in **1** wäre eine Verschiebung des Signals von H-C(4) durch den Anisotropieeffekt des Dienls zu erwarten.

Die Genese der wichtigsten Ionen im Massenspektrum von Sorellin (**1**) ist im *Schema 2* angegeben. Erwartungsgemäss spielt die α -Spaltung zu beiden Stickstoffatomen die entscheidende Rolle beim Zerfall der Moleköl. Ähnlich wie bei Peduncularin [2] ist *m/z* 162 der Basispeak des Spektrums, das entsprechende Ion enthält den aliphatischen Teil; der Indolteil wird durch *m/z* 130 repräsentiert. Die beiden genannten Ionen sind komplementär, ihre Summe ergibt die Masse des Molekularions.

2. Hobartin (2; C₂₀H₂₆N₂, M = 294, $[\alpha]_D^{22} = -20^\circ$ (CHCl₃)) enthält wie **1** einen 3-substituierten Indol-Chromophor, was wiederum aus dem ¹H- und dem ¹³C-NMR.-Spektrum sowie aus dem Massenspektrum (*m/z* 130) geschlossen werden kann. Das UV.-Spektrum entspricht demjenigen eines reinen Indol-Chromophors.

NMR.-spektroskopisch lässt sich die Struktursequenz **2A** nachweisen, die derjenigen des Sorellins (**1A**) sehr ähnlich ist (*Schema 3*). Die Herleitung der folgenden Strukturelemente und ihre Verknüpfung erfolgte wie bei **1** (s. oben): H₂C(12), H-C(2'), H-C(4), H-N_a, H-N_b, (CH₃)₂C(2), H-C(5) und H₂C(9). H-C(1) (Signal bei 1,46 ppm) ist mit einer - eindeutig vicinalen - Kopplungs-konstante von 4,8 Hz an eines der Protonen einer weiteren Methylengruppe (H_{exo}-C(8), Signal bei 2,06 ppm) gekoppelt (die Kopplung zu H_{endo}-C(8), Signal

Schema 3



bei 2,28 ppm, fehlt wegen des dihedralen Winkels von *ca.* 80°). Die Protonen an C(8) haben eine geminale Kopplungskonstante von 18,5 Hz. Dies beweist nicht nur, dass die Methylengruppe H₂C(8) allylständig ist, sondern darüber hinaus auch, dass C(1), C(8) und die Doppelbindung C(6)=C(7) (und deren Substituenten) koplanar sein müssen, vgl. [3]. Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheint ein verbreitertes Methylsignal bei 1,81 ppm und das Signal eines vinylischen Protons (H–C(7)) bei 5,62 ppm; beim Einstrahlen auf das Methylsignal tritt eine deutliche Verschärfung des vinylischen Signals auf. Diese Daten sind mit H₃C(13) an einer Doppelbindung vereinbar. H–C(7) ist vicinal gekoppelt mit den Protonen an C(8) (*J*=3,3 und 3,6 Hz; allylische Kopplungen wären kleiner). Ein weiterer Beweis für die Stellung der Doppelbindung und deren Substituenten ist die Verbreiterung der Signale der Protonen an C(8) durch die homoallylische Kopplung mit H₃C(13).

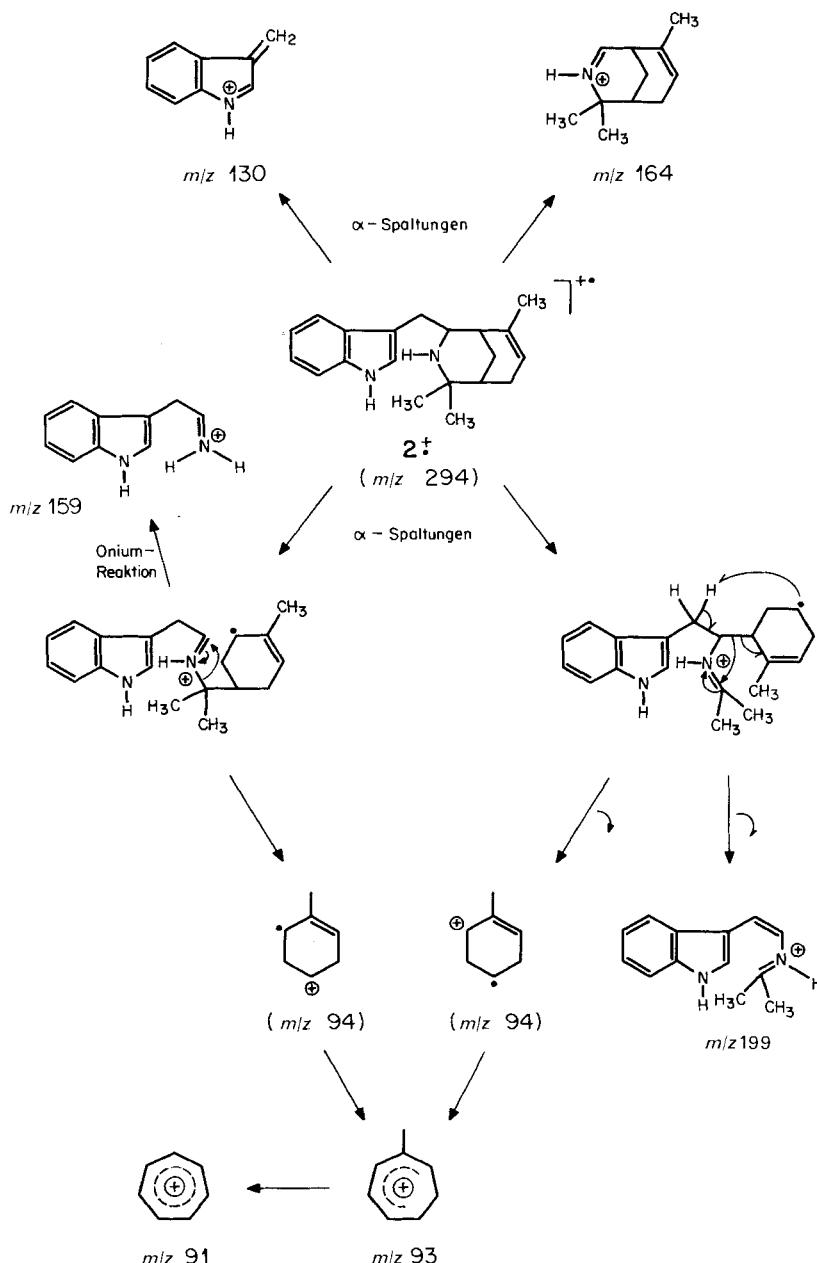
Damit konnte – nur mit NMR.-Spektroskopie – die Struktursequenz **2A** nachgewiesen werden, die sämtliche Atome der Molekel enthält. Die fehlenden zwei Bindungen lassen sich folgendermassen schliessen: H–C(5) ist allylisch ($\delta=2,17$ ppm), es ist demnach an C(6) gebunden; H–C(1) ($\delta=1,46$ ppm) ist viel stärker abgeschirmt und ist folglich dem verbleibenden C-Atom C(2) benachbart.

Auch bei Hobartin (**2**) ist somit die relative Konfiguration bis auf die Konfiguration an C(4) bestimmt. Für deren Zuordnung können folgende Argumente herangezogen werden: der sechsgliedrige Ring mit den Atomen 1, 2, N_b, 4, 5, 9 liegt bei *endo*-Substitution an C(4) in Sessel-Konformation vor, und bei *exo*-Substitution in Wannen-Form. Auch bei **2** können die beiden möglichen C(4)-Epimere aber nicht aufgrund der vicinalen Kopplungskonstante zwischen H–C(4) und H–C(5) unterschieden werden. Das Modell lässt jedoch erkennen, dass beim *exo*-Isomeren die Methylengruppe H₂C(8) gegenüber der Doppelbindung C(6)=C(7) leicht verdreht ist, womit eine geminale Kopplungskonstante von 18,5 Hz nicht möglich wäre. Damit ist für Hobartin (**2**) die *endo*-Substitution an C(4) zu bevorzugen.

Das Signal bei *m/z* 162 im Massenspektrum von **1** ist in demjenigen von **2** nach *m/z* 164 verschoben, vgl. Schema 4. In dieser Verschiebung drückt sich der grösse Hydrierungsgrad des aliphatischen Teiles aus. Die relative Intensität von *m/z* 91 ist aus dem gleichen Grunde geringer. Andererseits finden sich die Signale bei *m/z* 159 und 199 bei gleichen Massenpositionen.

Über biogenetische Zusammenhänge von **1** und **2** mit den anderen Indolalkaloiden aus *Aristotelia* soll später berichtet werden.

Schema 4. Hauptionen im Massenspektrum von Hobartin (2)



Wir danken Frau Dr. Annalaura Lorenzi und Herrn N. Bild für die Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. H. Egli und T. Jenny für die NMR-Spektren und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Bemerkungen.* Abdampfoperationen wurden i.RV. unter Wasserstrahlpumpenvakuum (*ca.* 16 mbar) bei einer Wasserbadtemp. von maximal 50° durchgeführt; Säulenchromatographie an Kieselgel Typ 60 (*Merck*, 0,063–0,2 mm); Dünnschichtchromatographie (DC.) an Kieselgel Typ 60 HF₂₅₄ (*Merck*), präp. DC. an Kieselgel Typ 60 PF₂₅₄ (*Merck*); Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC.) analytisch an Lichrosorb SI 60 von *Merck* (5 µm; Säule 500×3 mm, Flussrate 60 ml/Std.), präp. HPLC. an *Merck* Kieselgel 60 Å (40–63 µm; Säule 500×16,5 mm, Flussrate 990 ml/Std.) und an *Lichrosorb* SI 60 (5 µm; Säule 500×7,8 mm, Flussrate 200 ml/Std.) mit einem *Varian* Aerograph (UV.-Detektor bei 254 oder 280 nm); Schmelzpunkte (Smp.) wurden an einer *Mettler* FP-5-Apparatur bestimmt; optische Drehungen $[\alpha]_D$ durch Extrapolation von Messwerten bei 546 und 578 nm; UV.-Spektren in 99,5proz. Äthanol auf *Perkin-Elmer* Modell 555 (Quarzküvetten 1 cm), λ_{max} in nm (log_e), sh = Schuler; IR.-Spektren in Chloroform auf *Perkin-Elmer* Modell 297, Daten in cm^{-1} , br. = breit; NMR.-Spektren auf *Varian* XL 100 (¹³C, 25,2 MHz) und auf *Varian* XL 200 (¹H, 200 MHz und ¹³C, 50,3 MHz) in CDCl₃, chemische Verschiebungen in ppm relativ zu TMS (= 0 ppm) als internem Standard; zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden die ¹³C-NMR.-Spektren mit einer Kugelzelle (Probenvolumen 0,3 ml) gemessen; Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *qa* = Quadruplett, *m* = Multiplett; niederaufgelöste Massenspektren (MS.) bei 70 eV auf *Varian* MAT 112 S (**1**) und *Varian* MAT 711 (**2**), Angabe der charakteristischen Signale in *m/z* (rel.-%); hochauflöste MS. bei 70 eV auf *Varian* MAT 711 in Verbindung mit dem Data-System SS-100 MS (*Varian* MAT); Intensitäten von hochauflösten MS. stammen aus niederaufgelösten Spektren.

2. *Isolierung und Reinigung.* Nebenfraktionen aus der Peduncularin-Isolierung [2] wurden durch Säulenchromatographie und DC. weiter untersucht. Verwendete Laufmittel für die analytische DC.: Untere Phase von Chloroform/Methanol/25proz. Ammoniak 19:1:2, 98:2:5 und 99:1:3, Chloroform/Äther/Methanol/25proz. Ammoniak 35:5:1:1 sowie Chloroform/Methanol 4:1⁴; für die Säulenchromatographie: Chloroform/Methanol/25proz. Ammoniak 98:2:5; für die präp. DC.: Chloroform/Methanol/25proz. Ammoniak 19:1:2 und 4:1:1 sowie Chloroform/Methanol 4:1. Es stellte sich heraus, dass für diese Alkaloide die erwähnten Methoden analytisch und präparativ eine zu geringe Trennleistung aufweisen; deshalb wurde die Trennung weitgehend mit HPLC. durchgeführt, wobei folgende Elutionsmittel zur Anwendung gelangten: Methylchlorid/Methanol/25proz. Ammoniak 99:1:0,15, 95:5:0,2 und 93:7:0,5, Chloroform/Methanol/25proz. Ammoniak 99:1:0,15 und 97:3:0,5 (rel. Retentionszeiten (*t*_R) verglichen mit Peduncularin (*t*_R=1) für **1**: 1,5, für **2**: 2,6), sowie Heptan/Äther/Methanol/25proz. Ammoniak 80:20:3:0,1 (**1**: *t*_R=1, **2**: *t*_R=1,2). Es wurden (ausgehend von 95,1 kg trockener Droge) 48 mg *Sorellin* (**1**) und 7 mg *Hobartin* (**2**) erhalten, was einem Alkaloidgehalt von 5·10⁻⁵ bzw. 7·10⁻⁶% entspricht. Weitere Alkalioide und Alkaloidfraktionen sind noch in Bearbeitung.

3. *Sorellin* (= 4endo-(3'-Indolylmethyl)-2,2-dimethyl-6-methyliden-3-aza-7-bicyclo[3.3.1]nonen⁵; **1**). Smp. 165–168°, farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{25} = +157 \pm 2^\circ$ (*c* = 1,067, Chloroform). – UV.: max. 224 (4,72), 282 (3,85), 291 (3,80); min. 258 (3,63), 289 (3,78); Inflection 241 (4,24); sh 276 (3,81). – IR.: 3481 (HN), 2940 br. (CH), 1617, 1592, 1566, 1454 (Aromat), 1415, 1380, 1334, 1087, 1009, 990, 891. – ¹H-NMR. (200 MHz)⁶: 8,23 (br. *s*, 1H, H–N_a); 7,62 (*d* × *d* × *d*, *J* = 7,7/[1,5/ < 1], 1H, H–C(4')); 7,28 (*d* × *d* × *d*, *J* = 7,7/[1,5/ < 1], 1H, H–C(7)); 7,15 (*d* × *d* × *d*, *J* = 7,7/7,3/[1,5], 1H, H–C(6')); 7,08 (*d* × *d* × *d*, *J* = 7,7/7,3/[1,5], 1H, H–C(5')); 6,97 ([*d* × *d*, *J* < 1,5], 1H, H–C(2')); 6,34 (*d*, *J* = 9,5, 1H, H–C(7)); 5,93 (*d* × *d* × *d*, *J* = 9,5/6/[ca. 1], 1H, H–C(8)); 5,07 (*d*, *J* = 2,5, 1H, H–C(13) *trans* zu C(5)); 4,74 ([*d* × *d*, *J* = 2,5/ca. 1], 1H, H–C(13) *cis* zu C(5)); 3,48 (*d* × *d* × *d*, *J* = 7,5/5,5/2,5, 1H, H–C(4)); 2,81 (*d* × *d* × *d*, *J* = 14,5/7,5/[< 1,5], 1H, 1H–C(12)); 2,73 (*d* × *d* × *d*, *J* = 14,5/5,5/[< 1,5], 1H, 1H–C(12)); 2,38 (*d* × *t*, *J* = 2,7/[2,5], 1H, H–C(5)); 2,04 (*d* × *t*, *J* = 13,2/[2,7], 1H, 1H–C(9)); 2,01 ([*d* × *d* × *d*, *J* = 6/3,5/2,7], 1H, H–C(1)); 1,76 (*d* × *d* × *d*, *J* = 13,2/3,5/2,5, 1H, 1H–C(9)); 1–2 (br. *s*, 1H, H–N_b); 1,27 und 1,00 (2 *s*, je 3 H, 3 H–C(10) und 3 H–C(11)). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung: 7,62 → 7,28 (*d* × *d*, *J* = 7,7/1,5), 7,15 (*d* × *d*, *J* = 7,7/7,3) und 7,08 (*d* × *d*, *J* = 7,3/1,5);

⁴) Reaktionen mit dem Cer(IV)-sulfat-Reagens: **1**: gelb → graugelb, **2**: grau → hellrosa.

⁵) Der Übersichtlichkeit halber wurde **1** wie **2** numeriert. (Der IUPAC-Name von **1** lautet: 3-[4',4'-Dimethyl-8'-methyliden-3'-aza-6'-bicyclo[3.3.1]nonen-2'-endo-yl]methyindol (Red.).)

⁶) Die Angaben in [] betreffen die im unentkoppelten Spektrum überdeckten oder nicht aufgelösten Linienmuster.

6,97→2,81 und 2,73 (je Verschärfung); 6,34→5,93 ($d/\times d$, $J=6[<1,5]$); 5,93→6,34 (s), 4,74 (d , $J=2,5$), 2,04 ($d\times t$, $J=13,2/2,7$) und 2,01 (starke Verschärfung); 3,48→2,81 (d , $J=14,5$), 2,73 (d , $J=14,5$) und 2,38 (Vereinfachung); 2,77→6,97 (s) und 3,48 (s mit Feinstruktur [d]}; 2,38→3,48 ($d\times d$, $J=7,5/5,5$), 2,04 (Veränderung) und 1,76 ($d\times d$, $J=13,2/3,5$); 2,02→5,93 (d mit Feinstruktur $/\times d$, $J=9,5[<1,5]$), 2,38 (Vereinfachung) und 1,76 (d , $J=2,5$); 1,76→2,38 (Vereinfachung) sowie 2,04 und 2,01 (je starke Veränderung). - $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, 'off-resonance'): 142,4 (s , C(6)); 136,2 (s , C(7a')); 132,4 und 131,7 (2 d , C(7) und C(8)); 127,5 (s , C(3a')); 122,3 und 121,5 (2 d , C(2') und C(5')); 118,81 und 118,76 (2 d , C(4') und C(6')); 114,7 (t , C(13)); 112,9 (d , C(7)); 110,9 (s , C(3')); 53,8 (d , C(4)); 53,2 (s , C(2)); 38,9 und 38,6 (2 d , C(1) und C(5)); 30,2 und 29,4 (2 t , C(9) und C(12)); 29,6 und 24,7 (2 qa , C(10) und C(11)). - MS.: 292 (M^+ , 15, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$), 199 (13, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2$), 163 (19), 162 (100, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}$), 161 (22, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$), 159 (52, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$), 145 (15, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}$), 133 (11, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$), 130 (37, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$), 117 (15, C_9H_9), 105 (17), 92 (6), 91 (28), 77 (11), 43 (12), 41 (11).

4. Hobartin (= 4endo-(3'-Indolylmethyl)-2,2,6-trimethyl-3-aza-6-bicyclo[3.3.1]nonen⁷): **2**. Smp. 149–150,5°, farblose Kristalle; $[\alpha]_D^{25} = -20 \pm 3^\circ$ ($c = 1,66$, Chloroform). - UV.: max. 223 (4,60), 283 (3,84), 291 (3,78); min. 245 (3,21), 288 (3,76); sh 275 (3,80). - IR.: 3480 (HN), 2920 br. (HC), 1451 (Aromat), 1377, 1333, 1087, 1009, 654. - $^1\text{H-NMR}$. (200 MHz): 8,01 (br. s , 1H, H–N_a); 7,63 ($d\times d/\times d$, $J=7,3/1,2/[0,7]$, 1H, H–C(4)); 7,34 ($d\times d/\times d$, $J=7,6/1,5/[0,7]$, 1H, H–C(7)); 7,18 ($d\times d\times d$, $J=7,6/7,2/1,2$, 1H, H–C(6)); 7,09 ($[d\times d\times d$, $J=7,3/7,2/1,5]$, 1H, H–C(5')); 7,08 ([t , $J=0,9$], 1H, H–C(2')); 5,62 ($[d\times d\times qa$, $J=3,6/3,3/[<1,5]$, 1H, H–C(7)); 3,49 ($d\times d\times d$, $J=7,7/6,4/2,5$, 1H, H–C(4)); 2,84 ($d\times d\times d$, $J=15,5/6,4/0,9$, 1H, 1H–C(12)); 2,69 ($d\times d\times d$, $J=15,5/7,7/0,9$, 1H, 1H–C(12)); 2,28 ($d/\times d\times qa$, $J=18,5/[3,6/<1,5]$, 1H, H_{endo}–C(8)); 2,17 ($[d\times d\times d\times d$, $J=3,1/2,7/2,5/[<1,5]$, 1H, H–C(5)); 2,07 ($[d\times t$, $J=12,5/2,7]$, 1H, 1H–C(9)); 2,06 ($[d\times d\times d\times qa$, $J=18,5/4,8/3,3/[<1]$, 1H, H_{exo}–C(8)); 1,81 ($[d\times d\times d$, je $J<1,5$], 3H, 3H–C(13)); 1,65–1,71 (br.s, 1H, H–N_b); 1,61 ($d\times t$, $J=12,5/3,1$, 1H, 1H–C(9)); 1,46 ($[d\times d\times d\times d$, $J=4,8/3,1/2,7/[<1,5]$, 1H, H–C(1)); 1,17 und 1,10 (2 s , je 3H, 3H–C(10) und 3H–C(11)). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung: 7,63→7,34 ($d\times d$, $J=7,6/1,5$), 7,18 ($d\times d$, $J=7,6/7,2$) und 7,09 ($d\times d$, $J=7,2/1,5$); 3,49→2,84 ($d\times d$, $J=15,5/0,9$), 2,69 ($d\times d$, $J=15,5/0,9$) und 2,17 (Veränderung); 2,17→3,49 ($d\times d$, $J=7,7/6,4$), 2,07 (nicht beobachtbar), 1,61 ($d\times d$, $J=12,5/3,1$) und 1,46 (Veränderung); 1,81→5,62 ($d\times d$, $J=3,6/3,3$), 2,28 ($d\times d$, $J=18,5/3,6$) und 2,06 (Verschärfung); 1,61→2,17 (Veränderung), 2,07 (t , $J=2,7$), 2,06 ($d\times d\times d$, $J=18,5/4,8/3,3$) und 1,46 (br. d , $J=4,8$); 1,55→2,17 (starke Vereinfachung), 2,07 (starke Veränderung) und 2,06 (Veränderung); 1,46→2,17 (Verschärfung), 2,07 (Veränderung), 2,06 (Veränderung) und 1,61 ($d\times d$, $J=12,5/3,1$). - $^{13}\text{C-NMR}$. (50,3 MHz, 'off-resonance'): 136,4 (s , C(7a')), 133,5 (s , C(6)), 127,7 (s , C(3a')), 124,9 (d , C(7)), 122,2 und 121,9 (2 d , C(2') und C(5')), 119,14 und 119,05 (2 d , C(4') und C(6')), 113,7 (s , C(3')), 111,0 (d , C(7)); 54,7 (d , C(4)); 53,9 (s , C(2)); 38,2 (d , C(5)); 35,1 (d , C(1)); 31,5 (t , C(12)); 29,9 (qa , C(13)); 29,3 (t , C(9)); 27,9 (t , C(8)); 25,83 und 25,76 (2 qa , C(10) und C(11)). - MS.: 294 (M^+ , 1, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$), 279 (2, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2$), 199 (1, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_2$), 165 (12), 164 (100, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}$), 159 (8, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2$), 147 (14, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}$), 144 (6, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}$), 132 (6, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}$), 131 (7, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), 130 (30, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$), 117 (6, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$), 105 (16, C_8H_9), 94 (3), 93 (12), 91 (12), 77 (7).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Dätwyler, H. Bosshardt, S. John & M. Hesse, Helv. 62, 2712 (1979).
- [2] H.-P. Ros, R. Kyburz, N. W. Preston, R. T. Gallagher, I. R. C. Bick & M. Hesse, Helv. 62, 481 (1979).
- [3] L. M. Jackman & S. Sternhell, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford 1969, S. 273.

⁷) Wie bei Peduncularin [2] wurde in der Nomenklatur von **2** der Indolylmethyl-Teil als Substituent behandelt. (Der IUPAC-Name von **2** lautet: 3-[4',4',8'-Trimethyl-3'-aza-7'-bicyclo[3.3.1]nonen-2'endo-yl]methylindol (Red.)).