

Reaktionen an Indolderivaten, XXX^{1a)}

Die stereoselektive und stereospezifische Totalsynthese der Geissoschizin-Isomeren^{1b)}

Gerhard Rackur, Martin Stahl, Michael Walkowiak und Ekkehard Winterfeldt*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Hannover,
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

Eingegangen am 19. März 1976

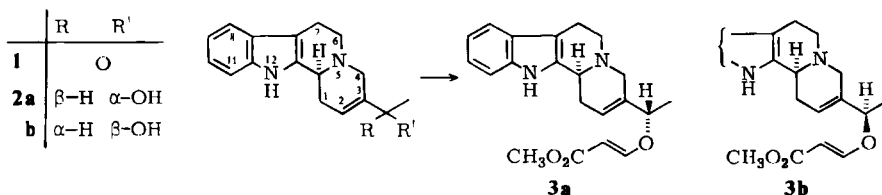
Über eine stereoselektive und stereospezifische Claisen-Umlagerung kann die exocyclische, Z-konfigurierte Doppelbindung des 19,20-Isogeissoschizins (**4a**) eingeführt werden. Die Konfiguration der Produkte ließ sich durch Korrelation mit Naturstoffen beweisen.

Reactions with Indole Derivatives, XXX^{1a)}

The Stereoselective and Stereospecific Total Synthesis of Geissoschizine Isomers^{1b)}

The exocyclic, Z-configured double bond of 19,20-isogeissoschizine (**4a**) can be introduced via a stereoselective and stereospecific Claisen rearrangement. The configuration of the products is proven by correlation to natural products.

Im Zuge der Erarbeitung stereoselektiver Techniken zum gezielten Aufbau trisubstituierter exocyclischer Doppelbindungen – eine notwendige Voraussetzung für eine stereoselektive Totalsynthese des Geissoschizins (**5**)²⁾ – untersuchten wir auch den sterischen Verlauf von Claisen-Umlagerungen an Vinyläthern des Typs **3**.



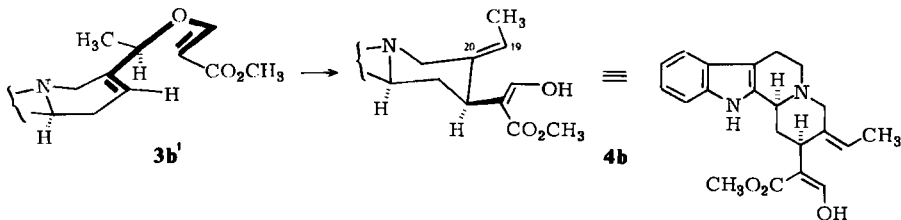
Diese Verbindungen können aus dem bekannten³⁾ ungesättigten Keton **1** über Boranreduktion zu **2a/2b** und anschließende Addition des Carbinols an Propionsäure-methylester leicht erhalten werden. Die dünnschichtchromatographische und NMR-spektroskopische Analyse des Produktgemisches läßt keinen Zweifel daran, daß die beiden theoretisch möglichen Stereoisomeren **2a** und **b** bzw. **3a** und **b** bei diesen Prozessen wie erwartet im Verhältnis 1 : 1 gebildet werden.

¹⁾ ^{1a)} XXIX. Mittel.: W. Müller, R. Preuß und E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* **87**, 385 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 357 (1975). — ^{1b)} Auszugsweise vorgetragen bei der Bürgenstock-Konferenz im Mai 1970.

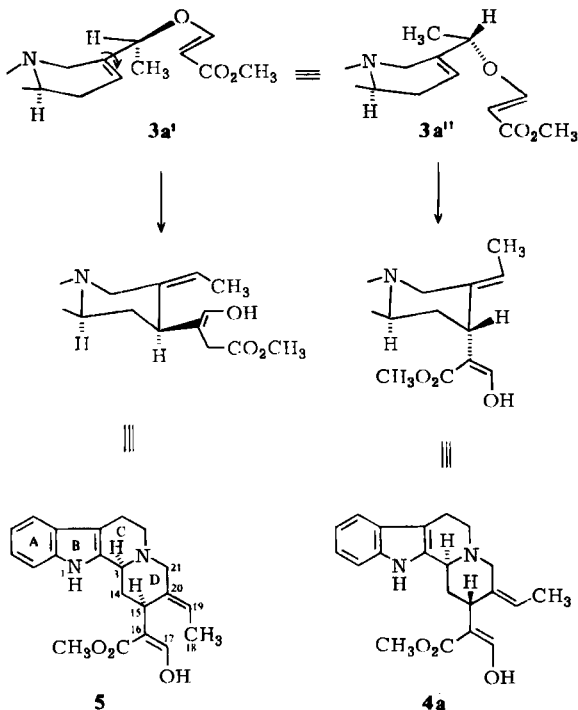
²⁾ B. Hachmeister, D. Thielke und E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **109**, 3825 (1976), nachstehend.

³⁾ E. Winterfeldt, H. Radunz und T. Korth, *Chem. Ber.* **101**, 3172 (1968).

Selbst unter Zugrundelegung der hinlänglich gesicherten Sesselkonformation mit möglichst vielen äquatorialen Substituenten für den Übergangszustand 3,3-sigmatroper Reaktionen⁴⁾ ist nun jedoch eine zweifelsfreie Voraussage der Produktkonfiguration nicht für beide Eduktkonfigurationen möglich. Lediglich bei **3b** ist leicht zu sehen, daß die Konformation **3b'** (Ausschnitt) mit äquatorialer Methylgruppe die Konfiguration **4b** des 19,20-Isogeissoschizins hervorbringen sollte.



Bei **3a** kann dagegen über **3a'** (axiale Methylgruppe!) Geissoschizin (**5**) oder über die durch Rotation (s. Pfeil) einstellbare Konformation **3a''** (axiale Alkenyloxygruppe!) 15-Epi-19,20- isogeissoschizin (**4a**) mit wiederum „unnatürlicher“ Doppelbindungs-konfiguration gebildet werden, möglicherweise auch beide nebeneinander. Es war also die Frage, ob die unterschiedliche Konfiguration am Carbinol-C, dem späteren C-19,

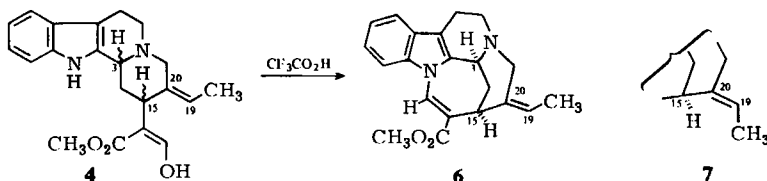


⁴⁾ P. Vittorelli, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1293 (1975). Weitere Lit. s. dort.

zu Stereospezifität bezüglich der sp^3 -hybridisierten Zentren – **4b** und **4a** – oder zu Stereospezifität bezüglich der sp^2 -hybridisierten Zentren – **4b** und **5** – führen würde, wobei aus **3a** bei nichtstereoselektivem Verlauf prinzipiell auch Gemische möglich sind.

Am einfachsten ist dieses Problem durch Beantwortung der Frage zu klären, ob bei der thermischen Umlagerung des Stereoisomerengemisches **3a/3b** überhaupt eine Verbindung mit „natürlicher“ *E*-konfigurierter Doppelbindung gewonnen wird.

Dazu wurde zunächst ohne Stereoisomerentrennung eine thermische Umlagerung bei 115°C in Benzol durchgeführt und sichergestellt, daß dabei ein Malonalhalbaldehyd-Derivat (Acidität) mit exocyclischer Doppelbindung (NMR-Spektrum) der allgemeinen Konstitution **4** resultiert.



Obwohl durch Säure-Basen-Trennung als β -Dicarbonylverbindung leicht von allen nichtaciden Produkten abtrennbar, läßt sich **4** nicht in sterisch einheitliche Individuen auftrennen. Bei der DC-Analyse jedoch läßt sich in keinem Falle eine Substanz mit dem R_F -Wert des Geissoschizins (**5**) entdecken. Dieser Befund beweist, daß **3a'** nicht durchlaufen und somit Geissoschizin nicht gebildet wird⁵⁾. Die Tatsache, daß wenige Prozent natürliches Geissoschizin, diesem Reaktionsprodukt zugemischt, als recht polare Komponente von unseren Trennsystemen klar separiert und durch Ansprühen mit Schlittler-Reagenz⁶⁾ deutlich sichtbar gemacht werden kann, erhärtet diesen Befund.

Behandlung mit Trifluoressigsäure – eine Reaktion, die Geissoschizin unter Cyclisierung und Dehydratisierung in das sogenannte Apogeissoschizin (**7**) überführt⁷⁾, bringt aus dem Umlagerungsprodukt ein analoges, konstitutionell und konfigurativ einheitliches Cyclisierungsprodukt hervor, das sich im NMR-Spektrum in Lage und Form der Resonanz der Methylgruppe an der Doppelbindung charakteristisch vom Apogeissoschizin unterscheidet und somit auf Grund seiner analytischen und spektroskopischen Daten (s. exp. Teil) als 19,20-Iso-apogeissoschizin (**6**) formuliert wird. Die spezielle Doppelbindungs-konfiguration in **6** geht vor allem aus der Resonanzlage des Protons an der Doppelbindung ($\tau = 4.38$ [1]) und der Methylgruppe (8.54 [3]) hervor, die zeigt, daß in dieser Substanz das olefinische Proton in den entschirmenden Anisotropiebereich der Estergruppe gelangt, denn im Apogeissoschizin (**7**) erscheinen die entsprechenden Signale bei $\tau = 4.63$ und 8.25.

Keineswegs angebracht ist jedoch der Schluß, daß auf Grund der Konfiguration der sp^3 -hybridisierten Zentren in der Apo-Verbindung **6** das Umlagerungsprodukt ebenfalls

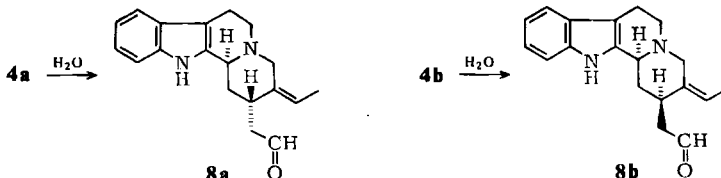
⁵⁾ Dieser Befund deckt sich mit einer Beobachtung, die *F. E. Ziegler* und *J. G. Sweeny*, *Tetrahedron Lett.* **14**, 1097 (1969), vor einiger Zeit an ähnlichen Verbindungen machten. Hier wurde jedoch die Konfigurationsbestimmung an Hand der Dihydroprodukte vorgenommen, so daß die Stereospezifität in diesem Falle unklar blieb.

⁶⁾ *E. Schlittler* und *J. Hohl*, *Helv. Chim. Acta* **35**, 29 (1952).

⁷⁾ *H. Rapoport*, *R. J. Windgassen*, *N. A. Hughes* und *T. P. Onak*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4404 (1960).

eine einheitliche *cis*-Konfiguration der Wasserstoffe an C-3 und C-15 aufweisen müsse, denn unter den Bedingungen der Cyclisierungsreaktion (Trifluoressigsäure!) sind Indolochinolidine am C-3 konformativ instabil⁸⁾, und die irreversible Wasserabspaltung fixiert dann diese spezielle Konfiguration.

Daß im Gegenteil tatsächlich die *cis/trans*-Isomeren **4b** und **a** zu etwa gleichen Teilen im ursprünglichen Umlagerungsprodukt enthalten sind, lehrt indessen ein in wassergesättigtem Benzol gewonnenes Produkt der sigmatropen Umlagerung.



Unter diesen Bedingungen folgt der Umlagerung eine β -Dicarbonylsplaltung zu den entsprechenden Aldehyden **8a** und **b**, die sich in ihrer Polarität und in den spektroskopischen Daten charakteristisch unterscheiden, so daß ihre Trennung und quantitative Erfassung möglich ist. Man erkennt, daß beide Verbindungen aus dem 1:1-Gemisch der stereoisomeren Enoläther **3** zu gleichen Teilen gebildet werden, und zwar kann der polaren Komponente, die beim Ansprühen mit Schlittler-Reagenz blau anfärbt, durch Hydrierung (s. u.) die Konfiguration **8a** und dem unpolaren Anteil, der durch braune Anfärbung charakterisiert ist, somit die Konfiguration **8b** zugewiesen werden.

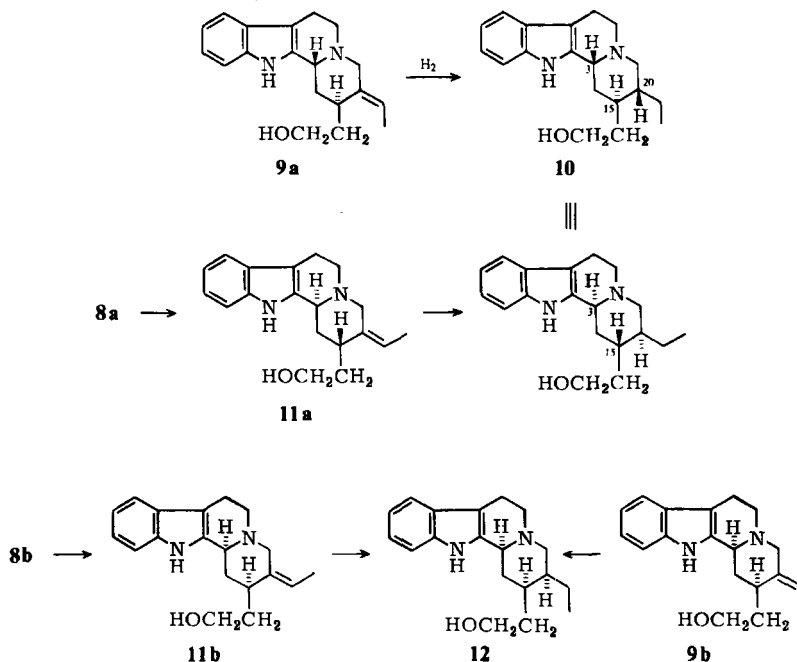
Zunächst gilt es jedoch zu klären, ob **4a** und somit auch **8a** ausschließlich aus **3a** hervorgeht, und ob das gleiche für die *b*-Serie gilt – ob also die Reaktion stereospezifisch verläuft, oder ob aus **3a** wie auch aus **3b** jeweils das gleiche 1:1-Gemisch von **4a** und **b** resultiert. Nach den oben diskutierten Überlegungen zum Übergangszustand sollte in der Tat der erste Fall, also der stereospezifische Prozeß, zu erwarten sein.

Somit wurde das Gemisch der stereoisomeren Carbinole **2a/2b** einer sehr sorgfältigen Feinchromatographie unterworfen. Zwar gelang die vollständige Trennung des Gemisches nicht, aus den sehr unpolaren und aus den sehr polaren Fraktionen jedoch konnte jeweils genügend einer sterisch einheitlichen Komponente gewonnen werden, um sie nach Addition an Propiolester in wassergesättigtem Benzol thermisch umzulagern unter direkter Bildung der Aldehyde **8a** und **b**. Durch DC-Analyse (verschiedene Polarität, verschiedene Anfärbung, s. o.) kann dabei sehr rasch bewiesen werden, daß die unpolare Komponente nur **8b** und die polare ausschließlich **8a** liefert. Die Reaktion verläuft somit erwartungsgemäß streng stereospezifisch. Dem unpolaren Carbinol wäre somit die Konfiguration **2b** und dem polaren **2a** zuzuweisen, wenn die Konfiguration der Aldehyde mit **8b** (unpolar) und **8a** (polar) richtig angegeben ist. Diese Zuordnung konnte über die Hydrierung der aus den Aldehyden **8a** und **b** durch Boranatreduktion leicht zugänglichen primären Carbinole **11a** und **b** zweifelsfrei durchgeführt werden.

Dazu reproduzierten wir zunächst die bereits früher von Schmid und Mitarbb.⁸⁾ beschriebene Hydrierung von Geissoschizol (**9b**) und 3-Epigeissoschizol (**9a**), die aus Geissoschizin über Decarboxylierung zu Geissoschizol⁷⁾ sowie Boranatreduktion und Isomerisierung⁸⁾ gut zugänglich sind.

⁸⁾ N. J. Dastoor, A. A. Gorman und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **50**, 213 (1967).

Wie Schmid erhielten wir bei der Hydrierung von Geissoschizol (**9b**) als Hauptprodukt Corynantheidol (**12**), das sich mit einer authentischen Probe im IR-Spektrum und DC-Verhalten als identisch erwies⁹⁾, und aus 3-Epigeissoschizol als Hauptprodukt 3-Epidihydrocorynantheol (**10**).



Da sich nun unsere synthetischen Carbinole **11a** und **b** nur in der Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung von den entsprechenden Geissoschizolen unterscheiden, ist ein sehr ähnlicher Hydrierungsverlauf zu erwarten, und tatsächlich liefert der aus dem polaren Aldehyd hervorgehende Alkohol **11a** bei der Hydrierung das Carbinol **10** mit *trans*-ständigen Wasserstoffatomen an C-3 und C-15 (hier in der antipodalen Schreibweise wiedergegeben), während der aus dem unpolaren Aldehyd darstellbare Alkohol **11b** wiederum Corynantheidol (**12**) hervorbringt. Damit muß der polare Aldehyd **8a** der Allo-Serie (Wasserstoffe an C-3 und -15 *trans*), der unpolare **8b** dagegen der Normal-Serie (Wasserstoffe an C-3 und -15 *cis*) angehören. Da **8a** nur aus **2a** und **8b** nur aus **2b** hervorgeht, ist somit die Stereospezifität der 3,3-sigmatropen Umlagerung bewiesen. Durchlaufen werden die Konformationen **3b'** und **3a''**, die unterschiedliche Konfiguration am Carbinolzentrum von **2a** und **b** induziert ausschließlich verschiedene Konfigurationen am sp^3 -hybridisierten C-15, die „unnatürliche“ *Z*-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung wird total unspezifisch, aber mit ausgezeichneter Stereoselektivität installiert.

Die beschriebene Claisen-Umlagerung erweist sich also als ein ausgezeichneter Prozeß, um den in **4a/4b**; **8a/8b** und **11a/11b** auftretenden Doppelbindungstyp mit hoher

⁹⁾ Für die Überlassung von Proben der ungesättigten Carbinole Corynantheidol und Dihydrocorynantheol danken wir Herrn Prof. Dr. Cs. Szantay, Techn. Univ. Budapest, sehr herzlich.

Stereoselektivität aufzubauen, für den *E*-konfigurierten Doppelbindungstyp ist dieses Verfahren nicht geeignet. Um in diese Serie zu gelangen, studierten wir kürzlich den sterischen Verlauf der α -Methylenlactam-Umlagerung¹⁰⁾, die sich in der Tat als Methode der Wahl für diesen „natürlichen“ Doppelbindungstyp erwies. Über die Anwendung dieser Technik bei einer stereoselektiven Geissoschizin-Synthese berichten wir in der nachfolgenden Arbeit.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für entscheidende und längerfristige Projekte ermöglichende Finanzhilfe sehr dankbar. Herrn Dr. H. M. Schiebel und Herrn Dr. L. Grotjahn von der Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH in Stöckheim/Braunschweig danken wir für die Messung und Auswertung hochaufgelöster Massenspektren und der *BASF Aktiengesellschaft* für reichliche Chemikalien-spenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In Chloroform bzw. als KBr-Preßling, Beckman IR 5 bzw. Perkin-Elmer 457. – UV-Spektren: In Methanol, Beckman DB-GT. – Kernresonanzspektren: Varian HA 100, Tetramethylsilan als Locksubstanz. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen stehen in Klammern. – Massenspektren: CH-5 der Firma Varian MAT, 70 eV. – Chromatographie: Kieselgel, Akt.-St. II (Korngröße 0.15–0.3 mm). – Dünnschichtchromatographie: Methylenchlorid/5% Methanol als Laufmittel. – Schmelzpunkte: Kofler-Bank. – Die Analysen verdanken wir Frau E. Jirotkova im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Hannover. – Hochaufgelöste Massenspektren: AEI MS 30.

3-(1-Hydroxyäthyl)-1,4,6,7,12,12b-hexahydroindolo[2,3-a]chinolizin (**2a/2b**): 500 mg des ungesätt. Ketons **1**³⁾, gelöst in 20 ml Methanol, versetzte man langsam mit 400 mg Natriumborant, wobei der Reaktionsverlauf mit DC kontrolliert wurde. Nach 2 h bei Raumtemp. säuerte man mit 2 N HCl an, goß anschließend in gesätt. Na₂CO₃-Lösung und extrahierte mehrfach mit Methylenchlorid. Das nach Abdampfen des Solvens i. Vak. zurückbleibende Stereoisomergemisch **2a/2b** kristallisierte man aus Aceton und erhielt 430 mg (86%) vom Schmp. 212°C.

UV (Methanol): λ_{\max} 290, 280, 224 nm (qualitativ). – IR (KBr): NH 3400, OH 3260, *trans*-Chinolizidin 2800, 2750 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO): NH τ = -0.42 [1] breit, arom. H 2.6–3.14 [4] m, olefin. H 5.50 [1] breit, \geq CHO 5.86 [1] m, CH₃ -8.77 [3] d (*J* = 6.5 Hz). – MS (160°C): M⁺ 268 ME (60%), 267 (25), 170 (100), 169 (70).

C₁₇H₂₀N₂O (268.3) Ber. C 76.08 H 7.51 N 10.43 Gef. C 75.63 H 7.69 N 10.31

19,20-Isogeissoschizine (**4a/4b**): 1.0 g des Carbinolgemisches **2a/2b** ließ man mit 1 ml Propiolsäure-methylester und 0.5 ml *N*-Methylmorpholin 3 Tage im Dunkeln unter Stickstoff in 25 ml wasserfreiem Dioxan stehen. Nachdem durch DC-Analyse kein Carbinol mehr nachweisbar war, dampfte man i. Vak. ein und filtrierte den Rückstand an Kieselgel. Mit reinem Äther eluierte man 1.13 g des Adduktes **3a, b** (85%), das nach Kristallisation aus Äther den Schmp. 151°C zeigte.

IR (KBr): NH 3360, *trans*-Chinolizidin 2810, 2750, ungesätt. Ester 1690, Enoläther 1630 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): NH τ = 1.62 [1] breit, arom. H 2.5–3.0 [4] m, Enoläther-Protonen 2.50 [1] d (*J* = 12 Hz), 4.68 [1] d (*J* = 12 Hz), OCH₃ 6.29 [3] s, \geq CHO 5.62 [1] q (*J* = 6.5 Hz), CH₃ 8.63 [3] d (*J* = 6.5 Hz). – MS (180°C): M⁺ 352 ME (30%), 351 (13), 324 (13), 252 (100), 184 (11), 170 (18), 169 (33), 156 (16).

C₂₁H₂₄N₂O₃ (352.2) Ber. C 71.65 H 6.87 N 7.96 Gef. C 71.67 H 6.84 N 7.97

¹⁰⁾ D. Thielke, J. Wegener und E. Winterfeldt, Chem. Ber. **108**, 1791 (1975).

100 mg dieses Adduktes erhitzte man in 10 ml wasserfreiem Benzol 18 h auf 150°C im Bombenrohr. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit Äther und extrahierte mit Citronensäure die basischen Anteile. Man stellte sodann pH 7.5 ein und extrahierte mehrfach mit Äther, wobei man nach Abdampfen 64 mg (64%) eines Rohproduktes erhielt. Zur Reinigung und Charakterisierung wurde ein Teil in Äther aufgenommen und der Äther dreimal mit je 10 ml 2 N KOH extrahiert. Aus der Ätherphase kann später Isogeissoschizal gewonnen werden, s. u. Die Wasserphase wurde wieder auf pH 7.5 gebracht und wiederum mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen erhielt man sehr reines (DC-Analyse), allerdings nicht kristallisierbares **4a/4b**, Ausb. 25%.

UV (Methanol): λ_{\max} 290, 277, 224 nm (qualitativ). — IR (CHCl₃): NH 3480, *trans*-Chinolizidin 2810, 2750, β -Dicarbonyl 1710, 1660, 1600 cm⁻¹. — NMR: Wegen des Vorliegens von Stereoisomeren und verschiedenen Ketoenol-Formen ist das NMR-Spektrum nicht interpretierbar. — MS (180°C): M⁺ 352 ME (100%), 315 (42), 323 (36), 293 (17), 252 (95), 184 (28), 170 (50), 169 (86), 156 (72).

C₂₁H₂₄N₂O₃ (352.2) Mol.-Masse Ber. 352.1787 Gef. 352.1767 (MS)

Iso-apogeissoschizin (**6**): Zur weiteren Charakterisierung wurde das oben erhaltene Produkt (50 mg) sieben Tage unter N₂ in Trifluoressigsäure (2 ml) aufgehoben. Nach Verdünnen mit Wasser und Einstellen von pH 7.5 extrahierte man mit Äther und trennte das nach Abdampfen des Solvens i. Vak. anfallende Produkt durch präp. DC. Als Hauptprodukt gewann man 32 mg (62%) Öl.

UV (Methanol): λ_{\max} 222, 275, 322 nm ($\epsilon = 27000, 20500, 19000$). — IR (CHCl₃): C=O 1695; C=C 1635 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): NH $\tau = 1.79$ [1] breit, arom. H 2.4–2.9 [5] breit, olefin. H 4.38 [1] q ($J = 7$ Hz), 19-CH₃ 8.54 [3] dd ($J = 7$ und 1.5 Hz), OCH₃ 6.26 [3] s. — MS (130°C): M⁺ 334 ME (95%), 319 (12), 305 (15), 292 (100), 278 (70), 268 (63), 264 (71), 204 (48), 192 (56).

C₂₁H₂₂N₂O₂ (334.2) Mol.-Masse Ber. 334.1681 Gef. 334.16 (MS)

19,20-Isogeissoschizal (**8b**): 200 mg der unpolaren Komponente des oben beschriebenen Carbinols **4b** (erhalten durch Säulenchromatographie mit Äther/5% Methanol aus dem Isomerenmisch) wurden, wie oben angegeben, in den Enoläther übergeführt (Addition an Propiolester) und anschließend in 30 ml wassergesätt. Benzol 24 h im Bombenrohr auf 110°C erhitzt. Nach der Reaktion wurde der gebildete Aldehyd als Hydrogensulfit-Addukt abgetrennt. Freisetzen des Aldehyds, Extraktion mit Äther und Abdampfen des Solvens i. Vak. lieferte 75 mg (40%) des öligen Aldehyds **8b**.

UV (Methanol): λ_{\max} 290, 281, 224 nm (qualitativ). — IR (CHCl₃): NH 3480, *trans*-Chinolizidin 2820, 2760, C=O 1720 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): CHO $\tau = 0.35$ [1] breit, NH 2.18 [1] breit, arom. H 2.5–3.0 [4] m, olefin. H 4.85 [1] q breit, CH₃ 8.32 [3] d ($J = 6.5$ Hz). — MS (130°C): M⁺ 294 ME (100%), 293 (75), 265 (55), 251 (53), 184 (18), 170 (30), 169 (60), 156 (50).

C₁₉H₂₂N₂O (294.2) Mol.-Masse Ber. 294.1732 Gef. 294.1719 (MS)

15-Epi-19,20-isogeissoschizal (**8a**): 200 mg der polaren Komponente **4a** des oben beschriebenen Carbinolgemisches wurde, wie unter **8b** angegeben, mit der gleichen Ausb. in den Aldehyd **8a** übergeführt, der ebenfalls als Öl anfiel.

UV (Methanol): λ_{\max} 290, 275, 224 nm (qualitativ). — IR (CHCl₃): NH 3480, *trans*-Chinolizidin 2820, 2760, C=O 1720 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): CHO $\tau = 0.35$ [1] breit, NH 1.97 [1] breit, arom. H 2.5–3.0 [4] m, olefin. H 4.62 [1] q breit, CH₃ 8.36 [3] d ($J = 6.5$ Hz). — MS (130°C): M⁺ 294 ME (100%), 293 (75), 265 (55), 251 (53), 184 (18), 170 (30), 169 (60), 156 (50).

C₁₉H₂₂N₂O (294.2) Mol.-Masse Ber. 294.1732 Gef. 294.1713

Zur weiteren Charakterisierung und Konfigurationszuweisung wurden beide Aldehyde durch Reduktion mit Boranat und anschließende Hydrierung in Methanol mit Pd (10%) auf Bariumsulfat in die gesätt. Carbinole **10** bzw. **12** übergeführt:

3-Epi-dihydrocorynantheol (10): Aus dem polaren Aldehyd **8a** in 34proz. Ausb. nach Abtrennen dieses Hauptproduktes durch präp. DC. Kristalline Substanz, im R_F -Wert, IR-Spektrum in KBr und Massenspektrum identisch mit natürlichem **10**, das nach Schmid et al.⁸⁾ bereitet wurde. Schmp. 173°C (Lit.⁸⁾ 173–175°C, Zers.).

Corynantheidol (12): Ausb. 62% kristalline Verbindung, nach R_F -Wert, IR-Spektrum (KBr) und Massenspektrum identisch mit authent. Produkt⁹⁾, das zusätzlich auch nach Schmid et al.⁸⁾ bereitet wurde. Schmp. 194°C (Lit.⁸⁾ 195–196°C).

[112/76]
