

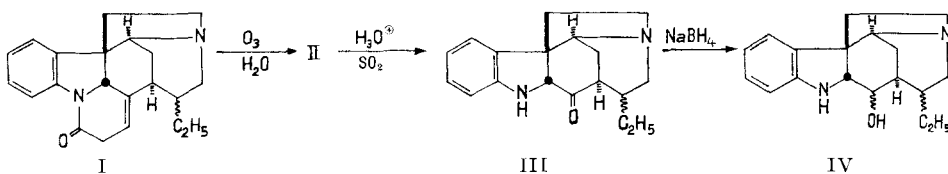
## 150. Strychanon, ein pentacyclisches Abbauprodukt des Strychnins, und verwandte Verbindungen

43. Mitteilung über Calebassenalkaloide<sup>1)</sup>

von Ch. Weissmann, O. Heshmat, K. Bernauer, H. Schmid und P. Karrer

(29. IV. 60)

Durch Abbau von Dihydro-desoxy-isostrychnin<sup>2)</sup> (I) in Methanol mit Ozon bei  $-70^{\circ}$  ist es gelungen, ein einfaches Keton der Strychninreihe (III), das wir *Strychanon* nennen, darzustellen, dessen Bildung sich über ein Zwischenprodukt II, vermutlich ein  $N_{(a)}$ -acyliertes  $N_{(b)}$ -Oxyd, vollzieht.



Das Keton III ist eine gut kristallisierende Substanz, deren Konstitution durch Analysen, IR.-Spektrum (Sechsringcarbonyl bei  $5,87 \mu$  ( $\text{CHCl}_3$ )), durch das durch die induktive Wirkung der Carbonylgruppe etwas modifizierte Indolin-UV.-Spektrum (Fig. 1) und Bildung einer  $N_{(a)}$ -Acetylverbindung gesichert ist. Oxalylchlorid bildet  $N_{(a)}$ ,  $N_{(a)'}$ -Oxalyl-distrychanon; ferner hat man das Keton in gut kristallisierte  $N_{(b)}$ -Methosalze (Jodid, Chlorid) umgewandelt. Durch Reduktion mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid wird der Alkohol *Strychanol* (IV) erhalten, der auch durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der Oxalylverbindung gebildet wird, und der durch seine  $N_{(b)}$ -Methosalze charakterisiert wurde. OPPENAUER-Oxydation des Strychanols führt zum Keton zurück. Strychanol besitzt im UV. ein normales Indolinspektrum (Fig. 1). Reduktion des Ketons mit Aluminiumamalgam in saurer Lösung führt zu einer mit Strychanol isomeren Verbindung unbekannter Struktur, die sich nach OPPENAUER nicht mehr zum Strychanon zurückverwandeln lässt (siehe experimenteller Teil).

Strychanon bzw. Strychanol sind von besonderem Interesse, da sie als Abbauprodukte gewisser Curare-Alkaloide erhalten worden sind<sup>3)</sup>.

Bei der kontrollierten, milden Reduktion des Dihydro-desoxy-isostrychnins (I) mit Lithiumaluminiumhydrid gelang es, eine Verbindung zu fassen, der wir die Formel V des 10-Hydroxy-dihydro-desoxy-isostrychnidins zuerteilen. Sie besitzt ein normales UV.-Indolinspektrum, das auf Zusatz von Lauge praktisch keine Rotverschiebung erfährt. Im IR. ( $\text{CHCl}_3$ ) finden sich eine Hydroxylbande bei  $2,83 \mu$

<sup>1)</sup> 42. Mitteilung: K. BERNAUER, W. ARNOLD, CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* 43, 717 (1960).

<sup>2)</sup> H. -G. BOIT, *Chem. Ber.* 84, 16 (1951).

<sup>3)</sup> Über diese Abbaureaktionen wird in einer kommenden Mitteilung berichtet.

und eine Indolinbande bei  $6,23 \mu$ . V verliert sehr leicht, besonders unter dem Einfluss von Säure, eine Mol. Wasser und geht dabei in eine Substanz  $C_{21}H_{24}N_2$  über, der wir die Formel VI des 10,11-Dehydro-dihydro-desoxy-isostrychnidins zuweisen. Fig. 2 zeigt das Spektrum von VI, sowie das charakteristische UV.-Spektrum des 1-Methyl-

## UV.-Spektren

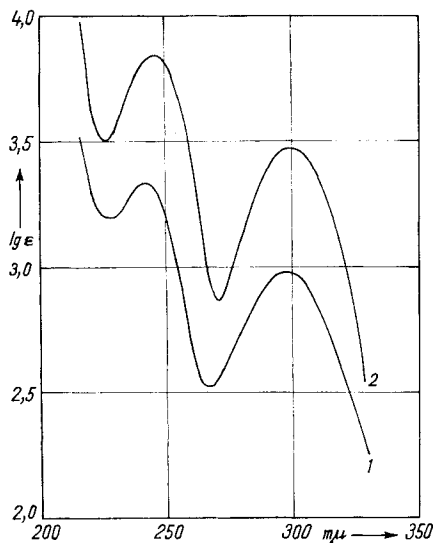


Fig. 1.—1. Strychanon (I) (MG = 282,38) in Methanol ( $c = 1,51 \cdot 10^{-4}$  M). Addiere 0,5 zu  $\log \epsilon$ . 2. Strychanol (IV) (MG = 284,39) in Methanol ( $c = 1,088 \cdot 10^{-4}$  M)

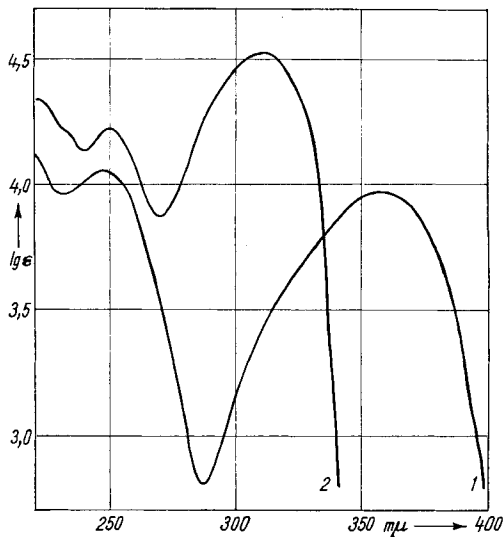
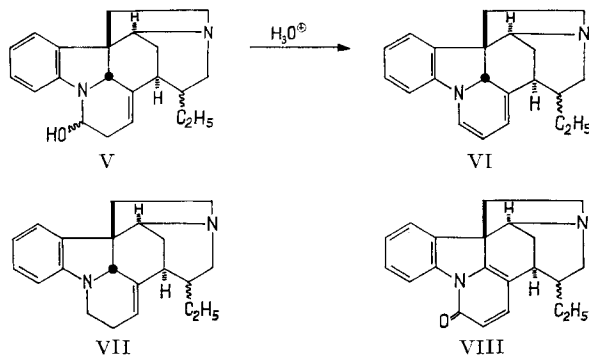


Fig. 2.—1. 10,11-Dehydro-dihydro-desoxy-isostrychnidin (VI) (MG = 304,42) in Methanol ( $c = 1,108 \cdot 10^{-4}$  M). 2. 1-Methylanilino-butadien-(1,3)<sup>4</sup> in Cyclohexan



anilino-butadiens-1,3<sup>4</sup>) in Cyclohexan. Das IR.-Spektrum (KBr) zeichnet sich in der Region  $6-7 \mu$  durch starke Banden bei  $6,16$ ;  $6,25$ ;  $6,48$ ;  $6,73$  und  $6,85 \mu$  aus. In derselben Region zeigt das  $\alpha$ -Pyridon VIII<sup>4</sup>) Banden bei  $6,03 \mu$  (Amid);  $6,18$ ;  $6,32$ ;  $6,53$  und eine Doppelbande bei  $6,85-6,90 \mu$ . Die beiden Spektren gemeinsame Bande bei ca.  $6,5 \mu$  könnte vom 1-(N-Indolino)-butadien-(1,3)-System herrühren.

<sup>4</sup>) G. WITTIG & H. SOMMER, Liebigs Ann. Chem. 594, 1 (1955).

Die Verbindung zeichnet sich durch die ungewöhnlich hohe optische Drehung  $[\alpha]_D = +1462^\circ$  (Methanol) aus.

Die Umwandlung von V in VI kann anhand der Drehungsänderung oder auch anhand der Extinktionszunahme bei  $357\text{ m}\mu$  verfolgt werden.

Die energische Reduktion von Dihydro-desoxy-isostrychnin (I) mit Lithium-aluminiumhydrid in siedendem Tetrahydrofuran liefert in guter Ausbeute Dihydro-desoxy-isostrychnidin (VII), dessen Analyse in Einklang mit der Formel  $C_{21}H_{26}N_2$  steht. Die Substanz besitzt ein normales Indolinspektrum ( $\lambda_{\max}$  254,5 und  $308\text{ m}\mu$ ) und im IR. (KBr) die Indolinbande bei  $6,23\text{ }\mu$ . Ihre optische Drehung beträgt  $[\alpha]_D = +97^\circ$  (Methanol)<sup>5)</sup>. Der Stoff gibt ein gut kristallisiertes  $N_{(b)}$ -Methochlorid.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>6)</sup> 7)

**1. Strychanon (III).** – 100 mg (0,31 mM) Dihydro-desoxy-isostrychnin<sup>2)</sup> (I) in 20 ml abs. Methanol hat man bei  $-70^\circ$  mit ca. 2,5-proz. Ozon behandelt, bis insgesamt 31 mg (0,63 mM) Ozon aufgenommen waren. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wurde die Lösung sodann unter Durchleiten von Stickstoff 10 Min. bei  $20^\circ$  und 10 Min. bei  $50^\circ$  gehalten. Nach dem Abdampfen des Methanols im Vakuum hat man den wasserlöslichen Rückstand, welcher ein  $N_{(a)}$ -Acylindolin-UV.-Spektrum zeigte, mit 15 ml 10-proz. wässriger Schwefelsäure unter Stickstoff 10 Min. auf  $80^\circ$  erwärmt, wobei eine Substanz mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion auftrat. In die auf  $50^\circ$  abgekühlte Lösung wurde dann während 5 Min. langsam Schwefeldioxyd und anschliessend während 30 Min. Stickstoff durchgeleitet. Nach dem Abkühlen auf  $0^\circ$  wurde mit Ammoniak alkalisch gestellt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformauszug wurde nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat im Vakuum eingedampft und der verbleibende Rückstand (73 mg) in Benzollösung an 2 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Aktivität 3–4) chromatographiert. Die vereinigten, mit Benzol eluierten Fraktionen, die eine rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion gaben, stellten bereits recht reines Strychanon dar. Ausbeute 43 mg (49%). Die farblosen Nadeln schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin bei  $160\text{--}164^\circ$ .

$C_{18}H_{22}N_2O$	Ber. C 76,56	H 7,85	N 9,92	O 5,67%
(282,38)	Gef. „ 76,85	„ 7,97	„ 9,92	„ 5,97%

UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$   $242\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,83$ ) und  $297,5\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,48$ );  $\lambda_{\min}$   $228\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,70$ ) und  $267\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,02$ ); ( $c = 1,51 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ). In konzentrierter Salzsäure wird ein Indoliniumspektrum mit  $\lambda_{\max}$   $262\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon \approx 3,1$ ) beobachtet, während in ca. 0,5 N methanolischer Salzsäure noch das Indolinspektrum vorliegt. IR.-Spektrum in  $CHCl_3$ :  $3,00\text{ }\mu$  (NH),  $5,87\text{ }\mu$  (Sechsringketon),  $6,22\text{ }\mu$  (Indolin).  $[\alpha]_D^{21} = -219 \pm 6^\circ$  ( $c = 0,412$ ,  $CHCl_3$ ).

Cer(IV)-sulfat-Reaktion: rot, nach hellblau verblassend. Strychanon ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; schwerlöslich in Petroläther und Wasser. Bei längerem Stehen in verd. Essigsäure wird die Verbindung vollständig zersetzt.

**1.1. Strychanon- $N_{(b)}$ -methojodid:** 50 mg der Base in 2 ml Methylenchlorid liess man mit 5 Tropfen Methyljodid 30 Min. bei  $20^\circ$  stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden zweimal aus Methanol umgelöst. Smp.  $254\text{--}256^\circ$  (Zers.).

$C_{19}H_{25}N_2OJ$  (424,33) Ber. C 53,78 H 5,94 N 6,60% Gef. C 53,59 H 6,07 N 6,48%

**1.2. Strychanon- $N_{(b)}$ -methochlorid:** Das in heissem 50-proz. wässrigem Aceton gelöste Methojodid hat man wie üblich an Amberlite IRA-400 (Chloridform) in das Chlorid umgewandelt.

<sup>5)</sup> Die Verbindung wurde schon von BOIR<sup>2)</sup> durch elektrolytische Reduktion von Dihydro-desoxy-isostrychnin gewonnen.

<sup>6)</sup> Die Smp. wurden unter dem Mikroskop bestimmt! Vorheizung bis  $20^\circ$  unterhalb des Smp.

<sup>7)</sup> Zur Analyse wurden die Substanzen 10–20 Std. im Hochvakuum über  $P_2O_5$  und KOH getrocknet.

Aus Methanol-Aceton erhielt man farblose Quader, die beim Erhitzen, nach vorangehender Bräunung, bei 257–269° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{19}H_{25}N_2OCl$	Ber. C 68,55	H 7,57	N 8,42	O 4,81%
(332,87)	Gef. „ 68,42	„ 7,66	„ 8,35	„ 5,00%

$R_{FC}$ <sup>8)</sup> in Gemisch C 1,29, in Gemisch D 1,25. Farbreaktion mit Cer(IV)-sulfat: rot (75 R 6/9)<sup>9)</sup> nach blauschwarz (10,0 PB 8/2) verblassend.

1.3.  $N_{(a)}$ -Acetylstrychanon: 50 mg Strychanon in 2 ml Pyridin und 1 ml Essigsäureanhydrid liess man 24 Std. bei 20° stehen, wonach keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion mehr auftrat. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mehrmals aus einem Gemisch aus Methanol-Benzol-Äther umkristallisiert. Smp. 249–252°.

$C_{20}H_{24}N_2O_2$ (324,41)	Ber. C 74,04	H 7,45	N 8,64%	Gef. C 73,77	H 7,51	N 8,85%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

Beim Erhitzen mit 5-proz. Salzsäure auf 80° während 30 Min. erhält man, neben Zersetzungsprodukten, Strychanon zurück.

1.4.  $N_{(a)}$ ,  $N_{(a)'}-Oxalyl-distrychanon$ : Eine Lösung von 282 mg (1 mM) Strychanon in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran hat man tropfenweise mit 2,8 ml einer 0,19 M Oxalylchloridlösung in Tetrahydrofuran versetzt. Es bildete sich sofort ein dichter Niederschlag. Nach 15 Min. hat man 0,4 ml N-Methylmorpholin zugegeben, worauf sich der Niederschlag vorübergehend teilweise löste, unter Ausbildung einer feinkörnigen Fällung. Nach 36 Std. hat man im Hochvakuum eingedampft und den Rückstand zwischen verd. Ammoniak und Chloroform verteilt. Die organische Phase hat man nach dem Trocknen eingedampft und den Rückstand in benzolischer Lösung an 20 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Aktivität 3–4) chromatographiert. Es wurde so lange mit Benzol gewaschen, bis im Eluat keine mit Cer(IV)-sulfat rot anspritzenden Substanzen mehr auftraten. Die gewünschte Oxalylverbindung liess sich mit Methylenechlorid eluieren. Man erhielt 195 mg Rohprodukt, das mehrmals aus Methanol kristallisiert wurde. Smp. der feinen Nadelchen 198–202°.

$C_{38}H_{42}N_4O_4$	Ber. C 73,76	H 6,84	N 9,06	O 10,34%
(718,76)	Gef. „ 73,92	„ 7,00	„ 9,32	„ 10,98%

UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{max}$  260  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,28$ ), Schulter bei 282–290  $m\mu$ ;  $\lambda_{min}$  237  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,18$ ); ( $c = 3,834 \cdot 10^{-5}$  M). IR.-Spektrum in KBr: 5,84  $\mu$  (Sechsringketon), Doppelbande bei 6,02 und 6,04  $\mu$  (Amidgruppierung).

Die Oxalylverbindung gibt keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion; sie lässt sich mit heisser wässriger-methanolischer Natronlauge in das Ausgangsprodukt zurückverwandeln. Beim längeren Kochen von 30 mg der Oxalylverbindung in 5 ml Tetrahydrofuran mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid erhielt man, nach chromatographischer Reinigung des Rohproduktes, Strychanol, das, nach Umwandlung in das Methojodid, durch  $R_{FC}$ -Wert, Smp. und Misch-Smp., sowie durch das IR.-Spektrum mit authentischem Strychanol-methojodid identifiziert wurde.

2. **Strychanol (IV)**. – 200 mg Strychanon löste man in 6 ml warmem Äthanol, setzte 4,5 ml Wasser und anschliessend 200 mg Natriumborhydrid zu. Nach 5 Std. bei 20° hat man mit verd. Salzsäure neutralisiert, im Vakuum eingeeengt, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und erschöpfend mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung gab nach der üblichen Aufarbeitung 149 mg aus Methanol-Äther kristallisiertes Strychanol, das nach zwei weiteren Umkristallisationen aus demselben Lösungsmittelgemisch und nach Sublimation bei 170° (Metallbad) unter 0,001 Torr bei 194–196° schmolz.

$C_{18}H_{24}N_2O$ (284,39)	Ber. C 76,15	H 8,49	N 9,86%	Gef. C 76,10	H 8,77	N 9,96%
-----------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{max}$  245  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,84$ ) und 299  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,47$ );  $\lambda_{min}$  226  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,50$ ) und 270  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 2,87$ ); ( $c = 1,088 \cdot 10^{-4}$  M). IR.-Spektrum in KBr: 6,23  $\mu$  (Indolin). Die Carbonylbande fehlt.  $[\alpha]_D^{25} = -141^\circ \pm 6^\circ$  ( $c = 0,481$ ;  $CH_3OH$ ). Cer(IV)-sulfat-Reaktion: gelbrot. Die Verbindung zeigt im UV. eine dunkelviolette Fluoreszenz.

Strychanol lässt sich nach OPPENAUER in guter Ausbeute zum Strychanon zurückoxydieren: 27 mg Strychanol wurden in 2,6 ml Toluol mit 2,6 ml Cyclohexanon und 200 mg Aluminiumiso-

<sup>8)</sup> W. v. PHILIPSBORN, H. MEYER, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* 41, 1257 (1958).

<sup>9)</sup> Farbwerte nach: MUNSELL, *Book of Colours*, Munsell Colour Company Inc. Baltimore (1929–1949).

propylat so erhitzt, dass die Lösungsmittel langsam abdestillierten. Nach 30 Min. hat man nochmals 2 ml Toluol, 2 ml Cyclohexanon und 50 mg Aluminiumisopropylat zugegeben. Nach insgesamt 2-stdg. Erhitzen hat man den Ansatz im Hochvakuum zur Trockne eingengt und den Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformauszüge hat man mit 5-proz. Salzsäure extrahiert, die sauren Extrakte sofort mit überschüssigem Ammoniak versetzt und wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand (21 mg) wurde, wie beim Strychanon beschrieben, an Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhielt schliesslich 16,2 mg reines Strychanon vom Smp. und Misch-Smp. 160–163°. Auch das IR.-Spektrum und der Rf-Wert in Dimethylformamid-Cyclohexanon waren mit denjenigen von authentischem Strychanon identisch.

2.1. *Strychanol-N<sub>(b)</sub>-methojodid*: Das in üblicher Weise bereitete Methosalz schmolz nach dem Umlösen aus Methanol bei 285–289°. IR.-Spektrum in KBr: 2,98 und 3,06  $\mu$  (OH und NH).

$C_{19}H_{27}N_2OJ$	Ber. C 53,52	H 6,39	N 6,57	O 3,75%
(426,35)	Gef. „ 53,67	„ 6,61	„ 6,76	„ 3,88%

2.2. *Strychanol-N<sub>(b)</sub>-methochlorid*: Die Verbindung hat man auf bekannte Weise aus dem oben angeführten Jodid hergestellt und zweimal aus Methanol-Aceton umkristallisiert. Beim Erhitzen zersetzte sich die Substanz ohne zu schmelzen.

$C_{19}H_{27}N_2OCl$	Ber. C 68,14	H 8,13	N 8,37	Cl 10,59%
(334,89)	Gef. „ 67,84	„ 8,23	„ 8,15	„ 10,76%

UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  246  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,89$ ) und 303  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,46$ );  $\lambda_{\min}$  223  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,35$ ) und 271  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 2,79$ ); ( $c = 8,803 \cdot 10^{-5}$  M; bereits in ca. 0,5 N methanolischer Salzsäure tritt ein Indoliniumspektrum auf.  $R_{FC}$  in Gemisch C 0,99, in Gemisch D 1,11. Cer(IV)-sulfat-Reaktion: sofort gelbrot (5,0 YR 7/10), nach 30–60 Min. orangerot (2,5 YR 8/4).

3. **Isostrychanol**. – Eine Lösung von 100 mg Strychanon in 20 ml 50-proz. wässrigem Methanol versetzte man mit 6 ml 5-proz. wässriger Salzsäure und setzte anschliessend 200 mg Aluminiumamalgame hinzu. Man erhitzte 1 Std. unter Rückfluss, filtrierte, dampfte im Filtrat das Methanol ab, versetzte die verbleibende wässrige Lösung mit überschüssigem Ammoniak und extrahierte mit Chloroform. Der nach der üblichen Aufarbeitung aus der Chloroformlösung erhaltene Rückstand wurde mehrmals aus Methanol-Äther umkristallisiert. Smp. des Isostrychanols 193–195°. Ausbeute 73 mg.

$C_{18}H_{24}N_2O$ (284,39)	Ber. C 76,15	H 8,49	N 9,86%	Gef. C 75,98	H 8,68	N 10,00%
-----------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	----------

UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max}$  253  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,08$ ) und 302  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,48$ );  $\lambda_{\min}$  229  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,47$ ) und 273  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 2,91$ ); ( $c = 1,102 \cdot 10^{-4}$  M). In ca. 0,5 N methanolischer Salzsäure fielen die Extinktionen der Maxima zunächst stark ab ( $\log \epsilon = 3,64$  bzw. 3,09). Nach 12 Std. hatte sich wieder ein Indolinspektrum mit hohen Extinktionen ausgebildet:  $\lambda_{\max}$  251  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,10$ ) und 301  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,43$ );  $\lambda_{\min}$  223 und 271  $m\mu$ . Im IR.-Spektrum (KBr) des Isostrychanols finden sich folgende deutliche Banden bei: 2,95; 3,32; 3,43; 3,51; 6,21; 6,35; 6,71; 6,80; 7,69; 8,46; 8,72; 8,99; 9,35 und 13,41  $\mu$ .  $[\alpha]_D^{20} = +80^\circ \pm 5^\circ$  ( $c = 0,508$ ;  $CH_3OH$ ). Unter den Bedingungen der OPPENAUER-Oxydation, unter denen Strychanol zum Strychanon oxydiert wurde, konnte aus Isostrychanol kein Strychanon erhalten werden.

In der Mutterlauge des Isostrychanols fand sich noch ein weiteres Reduktionsprodukt, das aber nicht näher untersucht wurde.

#### 4. Reduktion von Dihydro-desoxy-isostrychnin mit Lithiumaluminiumhydrid. –

4.1. *10-Hydroxy-dihydro-desoxy-isostrychnidin (V)*: Eine Lösung von 1 g Dihydro-desoxy-isostrychnin in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran liess man in 2 ml einer ca. 3,9 N Lithiumaluminiumhydrid-Lösung in Tetrahydrofuran eintropfen. Nach 2 Std. Aufbewahren bei 20° hat man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Wasser zersetzt, im Vakuum zur Trockne gebracht und den Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Der klar filtrierte Extrakt wurde im Vakuum eingengt und mit Aceton versetzt. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen 379 mg farbloser Plättchen hat man nochmals aus Chloroform-Aceton umgelöst. Die Substanz schmolz bei Erhitzen zunächst bei 122–128°, erstarrte dann wieder, um bei 149–154° endgültig durchzuschmelzen.

$C_{21}H_{26}N_2O$ (322,44)	Ber. C 78,22	H 8,13	N 8,69%	Gef. C 78,25	H 7,99	N 8,41%
-----------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

$[\alpha]_D^{20} = -205^\circ \pm 6^\circ$  ( $c = 0,510$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). UV.-Spektrum in Methanol (sofort aufgenommen):  $\lambda_{\text{max}}$  251  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,02$ ) und 307  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,51$ ); ( $c = 5,465 \cdot 10^{-5}$  M); auf Zusatz von Lauge erfährt das Spektrum praktisch keine Rotverschiebung. IR.-Spektrum in  $\text{CHCl}_3$ : Hydroxylbande bei 2,83  $\mu$  und Indolinbande bei 6,23  $\mu$ . Rotviolette Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

4.1.1. 10,11-Dehydro-dihydro-desoxy-isostrychnidin (VI): 93 mg der voranstehend beschriebenen Verbindung wurden in 2 ml Methanol und 10 ml Aceton gelöst und mit 2 Tropfen 5-proz. wässriger Salzsäure versetzt. Nach 30 Min. Verweilen bei 20° hat man die Lösung mit Ammoniak alkalisch gestellt und im Vakuum stark eingeeengt. Nach dem Zusatz von Wasser kristallisierten 69 mg farblose Nadelchen aus, die nach Umkristallisieren aus Aceton-Wasser bei 160–163° schmolzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (304,42) Ber. C 82,86 H 7,95 N 9,21% Gef. C 82,75 H 8,16 N 9,26%

$[\alpha]_D^{21} = +1462^\circ \pm 10^\circ$  ( $c = 0,424$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Cer(IV)-sulfat-Reaktion violettstichig rot. UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\text{max}}$  246  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,05$ ) und 357  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,97$ ); ( $c = 1,108 \cdot 10^{-4}$  M). Beim längeren Verweilen der Verbindung in verd. Säure besitzt die Lösung ein Spektrum mit  $\lambda_{\text{max}}$  248 und 293  $m\mu$ , wobei das langwellige Maximum eine höhere Extinktion aufweist als das kurzwellige. Die Natur dieser Veränderung wurde noch nicht untersucht. Das IR.-Spektrum in KBr zeichnet sich in der Region 6–7  $\mu$  durch starke Banden bei 6,16; 6,25; 6,48; 6,73 und 6,85  $\mu$  aus.

4.2. Dihydro-desoxy-isostrychnidin (VII): 500 mg Dihydro-desoxy-isostrychnin in 25 ml Tetrahydrofuran wurden mit 2 ml ca. 3,9 N Lithiumaluminiumhydrid-Lösung in Tetrahydrofuran 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Benzollösung an 80 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Aktivität 3–4) chromatographiert. Die mit Benzol eluierten, sich mit Cer(IV)-sulfat rot färbenden Fraktionen hat man vereinigt, eingedampft (403 mg), zur Reinigung aus heissem Ligroin umkristallisiert und bei 140° (Metallbad) unter 0,001 Torr sublimiert. Smp. 158–160°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (306,44) Ber. C 82,30 H 8,55 N 9,14% Gef. C 82,08; 82,08 H 8,55; 8,76 N 9,33%

$[\alpha]_D^{20} = \pm 97^\circ \pm 5^\circ$  ( $c = 0,6076$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). UV.-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\text{max}}$  254,5  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,98$ ) und 308  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 3,45$ );  $\lambda_{\text{min}}$  229 und 279  $m\mu$ ; ( $c = 1,128 \cdot 10^{-4}$  M). Im IR.-Spektrum (KBr) findet sich eine Indolinbande bei 6,23  $\mu$ . Der Stoff gibt eine rotviolette Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

4.2.1. Dihydro-desoxy-isostrychnidin-methochlorid: Die Verbindung hat man auf bekannte Weise aus der oben angeführten Base hergestellt und dreimal aus Methanol-Aceton kristallisiert. Smp. 261–264°. Die sehr hygroskopischen Nadeln wurden 24 Std. bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Cl}$  (356,93) Ber. C 74,02 H 8,19 Cl 9,93% Gef. C 74,20 H 8,28 Cl 10,16%

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Abbau von Dihydro-desoxy-isostrychnin (I) mit Ozon wurde ein pentacyclisches Keton erhalten, das Strychanon (III) genannt wird. Es lässt sich zum entsprechenden Alkohol (Strychanol (IV)) reduzieren. Strychanon und Strychanol sind als Abbauprodukte gewisser Curare-Alkaloide von Bedeutung.

Die kontrollierte Reduktion von I mit Lithiumaluminiumhydrid führte zum 10-Hydroxy-dihydro-desoxy-isostrychnidin (V), aus dem man durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung 10,11-Dehydro-dihydro-desoxy-isostrychnidin (VI) erhält. Unter stärkeren Reduktionsbedingungen wird I zum Dihydro-desoxy-isostrychnidin (VII) reduziert.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich