

## SUMMARY

Pure acetone- $d_6$  has been prepared by reaction of heavy water with propyne- $d_4$  in the liquid phase and a mercury catalyst. Propyne- $d_4$  was obtained by hydrolysis of magnesium carbide  $Mg_2C_3$  with heavy water. A practical procedure for 20 g amounts of acetone- $d_6$  is given in detail. Its over-all consumption of heavy water exceeds the theoretical amount by only 5–10%.

Laboratorium für physikal. Chemie der ETH, Zürich

## 9. Über neue, aus Strychanon gewonnene Verbindungen

54. Mitteilung über Curare-Alkaloide<sup>1)</sup>

von Ch. Weissmann, H. Schmid und P. Karrer

(16. XI. 61)

Ozonisierung des *bisnor*-Tetrahydro-dihydrotoxiferin-Stereoisomeren mit  $[\alpha]_D = -892^\circ$  gab Strychanon (I)<sup>2)</sup>, das früher aus Dihydro-desoxy-isostrychnin bereitet worden war<sup>3)</sup>. Dieselbe Base bildete sich auch bei der Ozonisierung und reduktiven Aufarbeitung von *bisnor*-Tetrahydrocurarin<sup>4)</sup>. Bei nicht-reduktiver Aufarbeitung des Ozonids dieser Verbindung hatte man die Bildung von  $\Delta^1$ -Strychenon (A) erwartet. Es gelang indessen nie, aus solchen Ansätzen, die jeweils alkalisch aufgearbeitet wurden, ein definiertes Produkt zu isolieren.

Wir versuchten in der Folge, A aus I durch Dehydrierung mit Kupfer(II)-sulfat oder Quecksilber(II)-acetat herzustellen<sup>5)</sup>. In beiden Fällen entstand, mit dem Kupfer(II)-sulfat-Reagens in 82% Ausbeute, das gut kristallisierte Pikrat vom Smp. 148–151° einer Base IIa,  $C_{18}H_{21}ON_2^{\oplus}$ , deren Chlorid bisher nicht kristallisierte. Dieses Chlorid besitzt in Methanol ein UV.-Spektrum (Fig. 1, Kurve a), das mit demjenigen von  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid<sup>6)</sup> (Fig. 2, Kurve a) grösste Ähnlichkeit besitzt. Das IR.-Spektrum von IIa-Chlorid zeigt im Bereich von 6–7  $\mu$  ebenfalls grosse Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Gebiet des IR.-Spektrums von  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid (Tabelle).

1) 53. Mitteilung: Helv. 45, 2211 (1961).

2) W. ARNOLD, M. HESSE, H. HILTEBRAND, A. MELERA, W. VON PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 44, 620 (1961).

3) CH. WEISSMANN, O. HESHMAT, K. BERNAUER, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 43, 1165 (1960).

4) J. NAGYVÁRY, W. ARNOLD, W. VON PHILIPSBORN, H. SCHMID & P. KARRER, Tetrahedron 17, 138 (1961).

5) Die Oxydation von Aminen mit Quecksilber- sowie mit Kupfer-Salzen scheint erstmals von J. TAFEL (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1619 (1892)) beschrieben worden zu sein. Vgl. auch N. J. LEONARD, A. S. HAY, R. W. FULMER & V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 (1955); N. J. LEONARD & W. K. MUSKER, *ibid.* 81, 5631 (1959), sowie andere Arbeiten aus dieser Serie.

6) F. L. WEISENBORN & P. A. DIASSI, J. Amer. chem. Soc. 78, 2022 (1956).

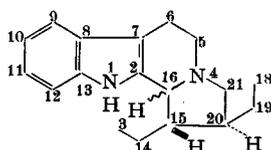
IR.-Spektren im 6–7  $\mu$ -Bereich (in KBr)

$\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid . . . . .	6,12	6,36	6,46	6,64	6,75	6,94 $\mu$
3-Oxo- $\Delta^4(16)$ -dehydrostrychindol-chlorid (IIa) . . . . .	6,15	6,37	6,46	6,60	6,73	6,93 $\mu$
3-Hydroxy- $\Delta^4(16)$ -dehydrostrychindol-chlorid (Xa) . . . . .	6,11	6,36	6,45	6,60	6,74	6,93 $\mu$

Die IR.-Spektren des Chlorids und des Pikrats von II zeigen ferner eine intensive Carbonylbande bei 5,91  $\mu$ . IIa-Chlorid, das keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion mehr aufwies, rötete fuchsinschweflige Säure, im Gegensatz zu  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin. Auf Grund dieser Eigenschaften sowie des nachfolgend angeführten Bildungsmechanismus  $I \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow II$  ist der Verbindung IIa die Struktur des 3-Oxo- $\Delta^4(16)$ -dehydrostrychindols<sup>7)</sup> zuzuweisen<sup>7a)</sup>. Die Umlagerung geht aus vom zunächst gebildeten  $\Delta^1$ -Strychenon (A), das durch Dehydrierung von I mit Kupfer(II)-sulfat in Essigsäure (wobei pro Mol ein Grammatom Kupfer abgeschieden wird) bzw. mit Quecksilber(II)-acetat entsteht<sup>8)</sup>. A erleidet in protonenhaltigen Lösungsmitteln eine grundsätzlich reversible Retro-MANNICH-Reaktion zu C, wobei B als Zwischenstufe durchlaufen wird. Die Existenz eines reversiblen Gleichgewichtes der Art  $A \rightleftharpoons B$  in protonenhaltigen Lösungsmitteln, das sehr weitgehend auf der Seite von A liegt, wurde von SMITH & WRÓBEL<sup>9)</sup> nachgewiesen. Säurekatalysierte Reaktion des N<sub>(b)</sub> mit der Carbonylgruppe führt alsdann zu IIa.

Die Anwesenheit der 16-ständigen Oxogruppe im Strychanon (I) ermöglicht einerseits unter reduzierenden Bedingungen, durch Reaktion zwischen Carbonylgruppe und N<sub>(a)</sub>, die Umwandlung des Indolinkörpers in ein Py-tetrahydrochinolin-Derivat (Isostrychanol)<sup>10)</sup>, andererseits unter oxydierenden Bedingungen, durch N<sub>(b)</sub>-C=O-Interaktion, die Überführung des Strychningerüsts in ein solches vom  $\beta$ -Carbolin-Typus<sup>11)</sup>.

7) Allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen liegt das nachstehende Gerüst zugrunde, für das wir den Namen Strychindol und eine Bezifferung vorschlagen, die sich von derjenigen des WIELAND-GUMLICH-Aldehyds ableitet.



7a) Die für einen gesättigten Aldehyd zu langwellige Lage der Carbonyl-IR.-Bande ist sehr wahrscheinlich auf die Wechselwirkung zwischen Indol-NH und der Aldehydgruppe zurückzuführen (Chelierung oder  $\text{HN}:\text{C}=\text{O}$ -Interaktion).

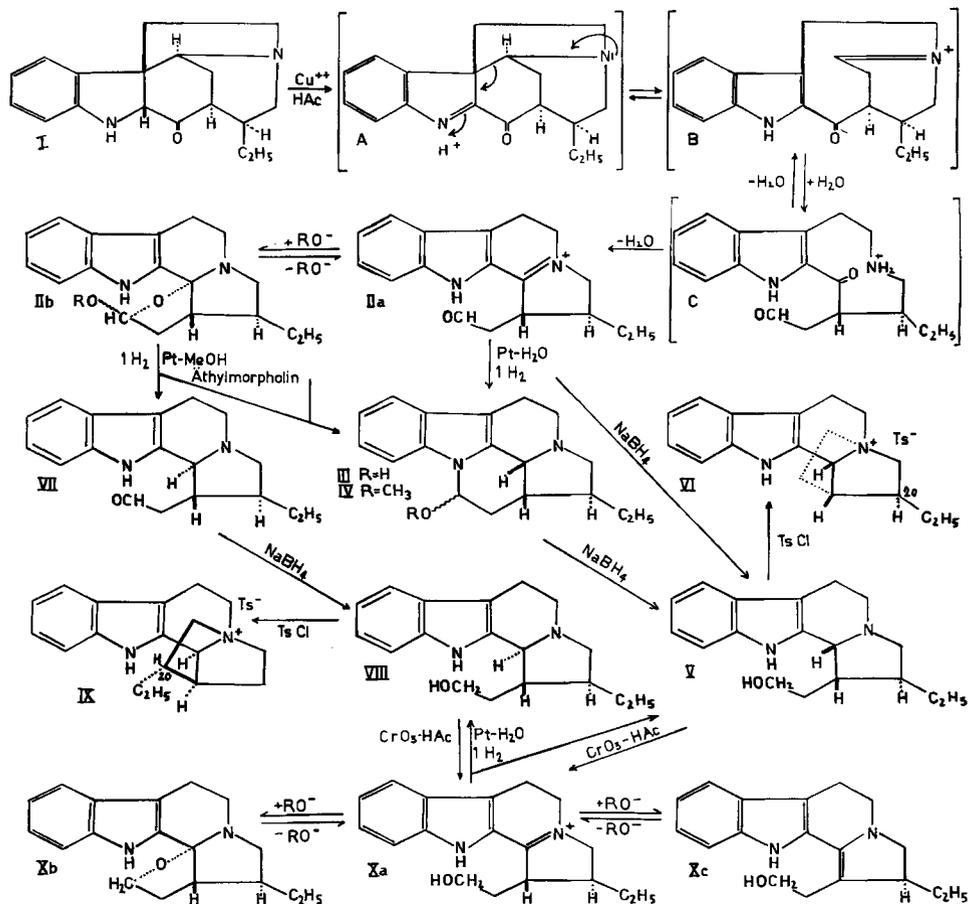
8) Ähnliche Dehydrierungen an Dihydroindol-Alkaloiden sind mit Jod und Natronlauge in Methanol (K. BIEMANN & G. SPITELLER, Tetrahedron Letters No. 9, 299 (1961)) und mit  $\text{CrO}_3$  (W. I. TAYLOR, Vortrag an der GORDON Research Conference über Steroide und andere natürliche Produkte, New Hampton 1961) ausgeführt worden. – Es wurde bisher noch nicht näher untersucht, ob für die Dehydrierung mit dem Kupfersulfat-Reagens die Anwesenheit der 16-ständigen Oxogruppe ( $\alpha$ -Aminoketon-System) notwendig ist.

9) G. F. SMITH & J. T. WRÓBEL, Komunikaty VI Jubileuszowy Jjad Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warschau 1959, S. 256; J. chem. Soc. 1960, 792. P. N. EDWARDS & G. F. SMITH, J. chem. Soc. 1967, 1458.

10) CH. WEISSMANN, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 43, 2201 (1960).

11) Ein Abbauprodukt, welches das Ringsystem von IIa enthält, wurde von M. F. BARTLETT, D. F. DICKEL & W. I. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. 80, 126 (1958), aus Ibogain erhalten.

Das Salz IIa gibt eine Reihe von Reaktionen, die mit der ihm zugeteilten Struktur in Einklang stehen. Beim Versetzen einer IIa-Chlorid-Lösung in Methanol mit wenig verdünntem wässrigem Ammoniak (bis zu einer Konzentration der Lösung von 0,05 N) verschwand die langwellige Absorption (Fig. 1, Kurve a); man erhielt die Kurve b in Figur 1, die aus der Überlagerung eines Indolchromophors und eines wahrscheinlich dem  $\Delta^{3(14)}$ -Dehydroyohimbin (Fig. 2, Kurve b) entsprechenden Chromophors zustande kommt. Nach einigem Stehen erhält man ein reines Indolspektrum (Fig. 1, Kurve c). Beim Ansäuern wurde wieder die Kurve a (Fig. 1)



zurück erhalten. Aus einer solchen Lösung liess sich IIa-Pikrat in 50% Ausbeute zurückisolieren. Analoge Veränderungen wurden in Tetrahydrofuran-Wasser beobachtet. Für die freie Base aus IIa schreiben wir die Formel IIb (R = H bzw. CH<sub>3</sub>), da  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid mit verd. Ammoniak das längerwellig absorbierende  $\Delta^{3(14)}$ -Dehydroyohimbin liefert, während IIa unter denselben Bedingungen ein reines Indolspektrum ergibt, das somit durch intramolekulare Anlagerung der nucleophilen

C-3-Halbacetal- bzw. Aldehydhydrat-Gruppierung an die Immonium-Gruppierung zustande kommt<sup>12)</sup>.

Bei der katalytischen Hydrierung von IIa-Chlorid in Wasser entstand unter Aufnahme einer Mol. Wasserstoff die kristallisierte Verbindung  $C_{18}H_{22}ON_2$ , die im IR. keine Carbonylbande mehr aufwies und sowohl als Base wie als Salz ein Indol-UV.-

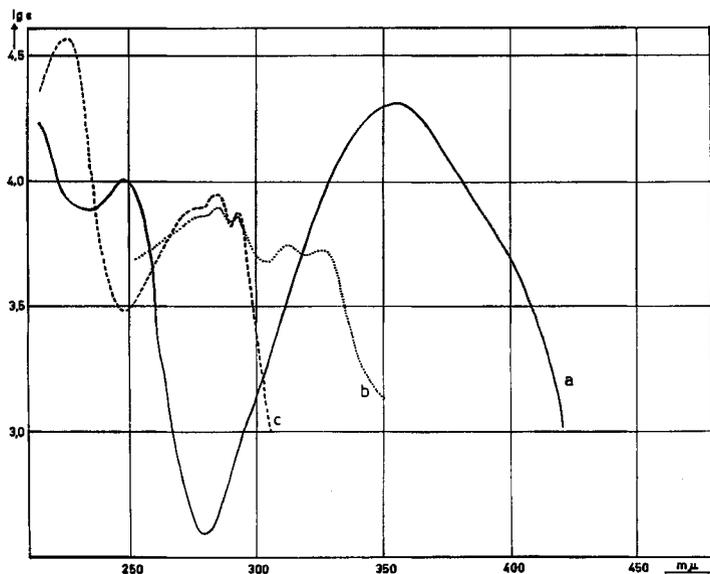


Fig. 1. UV.-Spektren von 3-Oxo- $\Delta^4(16)$ -dehydrostrychindol-chlorid (IIa-Chlorid) und dem daraus erhaltenen Basengemisch

- a) 3-Oxo- $\Delta^4(16)$ -dehydrostrychindol-chlorid in Methanol
- b) sofort nach Zusatz von verd.  $NH_3$
- c) 1 Std. später

Spektrum zeigte<sup>13)</sup>. Mit methanolischer Salzsäure bildete sich daraus ein Methyläther IV, der sich mit verd. wässriger Säure zum Ausgangsprodukt hydrolysieren liess. Dem Hydrierungsprodukt ist daher die Formel III eines Aminoacetals zuzuschreiben, die durch das UV.-Spektrum in konz. Schwefelsäure gestützt wird, das demjenigen vom Eburnamenin-methochlorid<sup>14)</sup> im selben Medium entspricht (Fig. 3). Die Bildung des cyclischen Aminoacetals III ist nur möglich, wenn die H-Atome an C-15 und C-16 *cis*-ständig sind. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich bei der Überführung von I in III, bei der nie alkalische Bedingungen herrschten, die

<sup>12)</sup> Ein von B abgeleitetes Halbacetal, das ein reines Indolchromophor aufweisen würde, ist u. a. auf Grund der Hydrierung in alkalischer Lösung von IIa zu VII und III ausgeschlossen. Versuche, die unbeständige Base IIb zu isolieren, blieben erfolglos. Das beim Ausschütteln der wässrig-ammoniakalischen Lösung von II mit Chloroform erhaltene ölige Produkt zeigt im IR. keine Carbonylbande; das daraus gewonnene, uneinheitliche Pikrat liess sich nicht kristallisieren und zeigte ebenfalls keine IR.-Carbonylbande mehr.

<sup>13)</sup> Die UV.-Spektren dieser und der nachfolgenden Verbindung sind im exper. Teil angegeben.

<sup>14)</sup> Eburnamin wurde beschrieben von F. BARTLETT, W. I. TAYLOR & RAYMOND-HAMET, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 249, 1259 (1959).

Konfiguration am C-15 geändert hat. Das Asymmetriezentrum C-20 wird unter keinen Umständen verändert; allfällige Epimerisierung am C-15 würde zur thermodynamisch stabileren Konfiguration mit *trans*-Stellung der Seitenketten an C-15 und C-20 führen, zu einer Konfiguration also, die schon in I vorhanden ist.

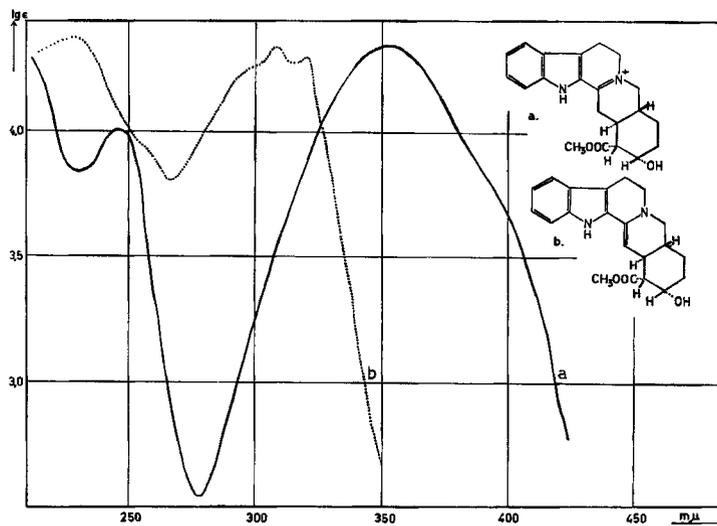


Fig. 2. UV.-Spektren von  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid und der daraus erhaltenen Base

- a)  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin-chlorid in Methanol  
 b) nach Zusatz von verd.  $\text{NH}_3$

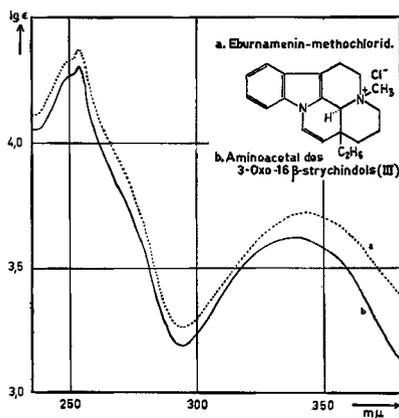


Fig. 3. UV.-Spektren in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Natriumborhydrid-Reduktion von IIa-Chlorid oder von III führt zum Alkohol V, der mit Methyljodid ein quartäres Methojodid und mit Tosylchlorid in Pyridin bei  $20^\circ$  durch intramolekulare  $\text{N}_{(b)}$ -Alkylierung das *quartäre* Tosylat VI gibt, das noch als Chlorid und Pikrat charakterisiert wurde. V wie VI zeigen in Methanol reine UV.-Indolspektren, in konz. Schwefelsäure nur kurz beständige Indoleninium-Absorption.

Im IR. wird vom Alkohol im NH-OH-Bereich breite Absorption beobachtet, während VI-Chlorid eine scharfe NH-Bande bei  $2,96 \mu$  aufweist.

Katalytische Reduktion von IIa in Methanol bei Gegenwart von überschüssigem Äthylmorpholin lieferte neben IV zur Hauptsache III und amorphes VII der Summenformel  $C_{18}H_{22}ON_2$ . Die Base VII zeigt ebenfalls reine UV.-Indolabsorption, im IR. Aldehydbanden bei  $3,68$  und  $5,83 \mu$  und im Kernresonanzspektrum ( $CDCl_3$ ) das Signal eines Aldehydprotons bei  $0,17 \tau$  (Tetramethylsilan als interner Standard).

Durch Reduktion von VII mit Natriumborhydrid bildet sich der als Pikrat kristallisierte Alkohol VIII, der, ähnlich wie V, mit Tosylchlorid in Pyridin ein quartäres Tosylat IX gab. Dieses ist vom Zentrum 20 abgesehen das Spiegelbild des Tosylates VI.

Die Beobachtung, dass aus V und VIII bei der Oxydation mit  $CrO_3$  in wasserhaltiger Essigsäure in ca. 40% Ausbeute dasselbe, als kristallisiertes Pikrat gefasste 3-Hydroxy- $\Delta^{4(16)}$ -dehydrostrychindol (Xa) entstand, das als Chlorid bei der katalytischen Hydrierung mit 1 Mol.  $H_2$  in Wasser ein Gemisch von V und VIII zurückgab, zeigt, dass sich die beiden Alkohole nur durch verschiedene Konfiguration am C-16 unterscheiden. Mit Natriumborhydrid wurde Xa sterisch in derselben Weise wie IIa, unter bevorzugter Bildung von V, reduziert.

Xa-Chlorid zeigt praktisch dasselbe UV.-Spektrum wie IIa-Chlorid. In schwach ammoniakalisch-methanolischer Lösung liegt Xa auf Grund der UV.-Absorption als Gleichgewichtsgemisch des Indols Xb und der  $\Delta^{15}$ -Dehydro-Verbindung Xc vor. Säurezusatz führt zum Spektrum von Xa zurück. Das IR.-Spektrum von Xa-Chlorid stimmt wiederum mit demjenigen von  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin und IIa-Chlorid überein (Tabelle S. 63).

Wir danken Herrn P. D. Dr. A. DREIDING für wertvolle Diskussionen, Dr. W. VON PHILIPSBORN für die Aufnahme von NMR.-Spektrern und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>15)</sup>

**1. 3-Oxo- $\Delta^{4(16)}$ -dehydrostrychindol-Salze (IIa aus Strychanon (I)).** 1.1. *Mit Hilfe von Kupfer(II)-sulfat in Essigsäure:* 1,00 g Strychanon in 20 ml 10-proz. Essigsäure wurde mit 1,9 g Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 40 ml 10-proz. Essigsäure versetzt, wobei die Farbe der Lösung von Blau nach Gelbgrün wechselte. Anschliessend hat man so lange auf  $60^\circ$  erwärmt, bis die Reaktionslösung keine rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion mehr zeigte (20–25 Min.). Danach wurde der rotbraune Niederschlag abfiltriert und mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen. Die vereinigten Filtrate hat man unter Kühlung mit einer gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, das ausgefallene *Pikrat* nach längerem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton-Äther kristallisiert. Ausbeute 1,36 g. Aus der Mutterlauge liessen sich noch weitere Mengen des Pikrates gewinnen. Gesamtausbeute 82%. Zur Analyse hat man noch mehrmals aus Aceton umgelöst. Smp.  $148-151^\circ$  (Zers.). IR.-Spektrum (KBr): starke Bande bei  $5,91 \mu$ .  $[\alpha]_D^{25} = +38,5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,935$ , Aceton). Das Pikrat ist löslich in Aceton und schwerlöslich in Methanol.

$C_{24}H_{28}O_8N_5$	Ber. C 56,58	H 4,55	N 13,75%
(509,49)	Gef. „ 56,31; 56,62	„ 4,48; 4,53	„ 13,49%

<sup>15)</sup> Die Smp. wurden mit Hilfe eines Smp.-Mikroskops bestimmt. Es wurde auf  $20^\circ$  unter dem Smp. vorgeheizt. Wässrige und alkoholische Lösungen wurden stets bei  $40^\circ$  im Rotationsverdampfer eingedampft. Dünnschichtenchromatogramme wurden auf Aluminiumoxid FLUKA mit Chloroform – 3% Methanol als Laufmittel ausgeführt, wenn nicht anders vermerkt. Die Flecke wurden durch Ansprühen mit Kaliumjodoplatinat-Reagens<sup>18)</sup> sichtbar gemacht. Die in dieser Arbeit neu beschriebenen Substanzen geben als Indolderivate keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

Der oben erwähnte rotbraune Niederschlag wog 214,7 mg; er wurde in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser stark verdünnt, mit Ammoniak bis zur klar blauen Lösung versetzt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Sie enthielt, wie aus der komplexometrischen Titration<sup>16)</sup> hervorging, 210 mg (0,93 Grammäq., bezogen auf eingesetztes Strychanon) Kupfer.

1.2. *Mit Hilfe von Quecksilber(II)-acetat in Essigsäure*: 11 mg Strychanon in 0,5 ml 7,5-proz. Essigsäure hat man mit einer Lösung von 15 mg Quecksilber(II)-acetat in 0,5 ml 7,5-proz. Essigsäure 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber-Ionen befreit. Nach erneuter Filtration über wenig Celite wurde aus dem Filtrat, wie oben beschrieben, das Pikrat gefällt und nach Umkristallisation durch Smp. und Misch-Smp. sowie durch IR.-Spektrum mit dem Pikrat des 3-Oxo- $\Delta^4$ (16)-dehydrostrychindols (IIa) identifiziert. Ausbeute 8,8 mg.

1.3. *Eigenschaften des 3-Oxo- $\Delta^4$ (16)-dehydrostrychindol-chlorids*: Das Chlorid von IIa hat man in üblicher Weise durch Filtration des in Aceton-Wasser gelösten Pikrates über eine Säule von Amberlite IRA-400, Chloridform, erhalten. Das schonend eingeengte Filtrat wurde am Schluss lyophilisiert. Kristallisationsversuche der anscheinend nicht sehr stabilen Substanz blieben erfolglos. Das amorphe Chlorid reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung (im Gegensatz zu Strychanon) und gibt mit SCHIFF'schem Reagens eine rotviolette Farbreaktion<sup>17)</sup>. Die methanolische Lösung fluoresziert blaugrün. Kaliumjodoplatinat-Reagens<sup>18)</sup> gibt Braunfärbung. Das im Hochvakuum getrocknete, lyophilisierte Chlorid zeigt im IR. (KBr) in der 5–7  $\mu$ -Region Banden bei 5,91, 6,15 (breit), 6,37, 6,46, ca. 6,60, 6,73 und 6,93  $\mu$ . UV.-Spektrum in Methanol<sup>19)</sup>:  $\lambda_{max}$  247 m $\mu$  (4,01)<sup>20)</sup> und 355 m $\mu$  (4,30);  $\lambda_{min}$  234 m $\mu$  (3,88) und 280 m $\mu$  (2,59) ( $c = 9 \cdot 10^{-5}$  M). Auf Zusatz von verd. wässrigem Ammoniak bis zu einer Konzentration von ca. 0,05 N des letzteren wird Indolabsorption beobachtet, die noch von zwei Maxima bei 313 und 326 m $\mu$  begleitet wird. Bei Zimmertemperatur verschwinden letztere im Laufe einer Std., wobei ein konstantes Spektrum mit  $\lambda_{max}$  226 m $\mu$  (4,56), Doppelmaximum bei 277 m $\mu$  (3,91) und 284 m $\mu$  (3,94) und Maximum bei 293 m $\mu$  (3,86),  $\lambda_{min}$  248 m $\mu$  (3,48) und 290 m $\mu$  (3,81) auftritt (siehe Fig. 1). Beim Ansäuern der Lösung wird das ursprüngliche Spektrum zurückerhalten. Die UV.-Spektren des IIa-Chlorids in 0,05 N und 8 N Salzsäure sind demjenigen in Methanol sehr ähnlich. Eine Lösung des Chlorids in wässrigem Methanol verändert sich auf Zusatz von verd. NaOH irreversibel und färbt sich gelb unter Ausbildung eines nicht charakteristischen Absorptionsspektrums.

42 mg IIa-Pikrat wurden in das Chlorid umgewandelt. Das in 2,5 ml Methanol gelöste Salz wurde mit 2,5 ml Wasser und 0,3 ml konz. Ammoniak versetzt. UV.-spektroskopisch zeigte diese Lösung ein reines Indolspektrum ohne nennenswerte Absorption oberhalb 310 m $\mu$ . Nach 5 Min. Stehen bei 25° hat man 0,5 ml konz. Salzsäure zugefügt und die Lösung im Vakuum eingeengt. Mit überschüssiger Pikrinsäure hat man wie üblich das Pikrat gefällt und dieses aus Aceton umgelöst. Ausbeute 20 mg. Nach zwei weiteren Umkristallisationen erhielt man reines IIa-Pikrat, das durch Smp., Misch-Smp. und IR.-Spektrum identifiziert wurde.

2. *Aminoacetal des 3-Oxo-16 $\beta$ -strychindols (III)*. – Das aus 41,4 mg IIa-Pikrat bereitete Chlorid nahm bei der katalytischen Hydrierung in 20 ml Wasser mit 24 mg PtO<sub>2</sub> bei 707 Torr Wasserstoffdruck und 22° innerhalb 25 Min. 2,14 ml (1,01 Mol.) Wasserstoff auf. Die anfänglich gelbe Lösung war danach farblos geworden. Nach Filtration wurde mit verd. Ammoniak und Chloroform wie üblich aufgearbeitet, und die sich dünnschichtenchromatographisch einheitlich verhaltende Base aus Äther-Ligroin umgelöst. Ausbeute 17 mg farbloser Kristalle, die nach weiterem Umlösen und Hochvakuumsublimation bei 155° (Metallbad) bei 170–172° schmolzen.  $[\alpha]_D^{25} = +49,6^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,701$ , Methanol).

C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 76,56	H 7,85	N 9,92%
(282,40)	Gef. „ 76,70; 76,74	„ 7,72; 7,90	„ 10,07%

<sup>16)</sup> G. SCHWARZENBACH, Die komplexometrische Titration, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart 1955.

<sup>17)</sup>  $\Delta^3$ -Dehydroyohimbin reduziert ebenfalls ammoniakalische Silbernitratlösung, gibt jedoch keine Reaktion mit SCHIFF'schem Reagens.

<sup>18)</sup> E. SCHLITTLER & J. HOHL, Helv. 35, 29 (1952).

<sup>19)</sup> Eingewogen wurde das Pikrat. Vgl. Helv. 36, 118 (1953).

<sup>20)</sup> Die Zahlen in Klammern bedeuten log  $\epsilon$ -Werte.

IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): freies Hydroxyl bei  $2,82 \mu$  und breite Absorption für assoziiertes Hydroxyl bei ca.  $3,15 \mu$ . Aromatenbanden bei  $6,17 \mu$  (schwach),  $6,89$  und  $6,96 \mu$ . Auch in KBr und Nujol findet sich schwache Absorption bei  $6,17 \mu$ .

UV.-Spektrum<sup>20</sup>) in Methanol:  $\lambda_{max}$   $228 \text{ m}\mu$  ( $4,48$ ), Doppelmaximum  $275 \text{ m}\mu$  ( $3,97$ ) und  $280 \text{ m}\mu$  ( $3,96$ ), Schulter bei  $290 \text{ m}\mu$  ( $3,81$ );  $\lambda_{min}$   $247 \text{ m}\mu$  ( $3,47$ ) ( $c = 5,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). In  $0,1 \text{ N}$  wässrig-methanolischer Salzsäure findet man eine Verschiebung der Maxima um  $1-6 \text{ m}\mu$  nach kürzeren Wellenlängen, wobei die kurzwelligen Maxima die stärkste Verschiebung erleiden. In konz. Schwefelsäure:  $\lambda_{max}$   $252,5 \text{ m}\mu$  ( $4,30$ ) und  $338 \text{ m}\mu$  ( $3,62$ );  $\lambda_{min}$   $236 \text{ m}\mu$  ( $4,06$ ) und  $393 \text{ m}\mu$  ( $3,19$ ) (siehe Fig. 3). Keine Veränderung innerhalb einer Stunde. Eine aus der konz. Schwefelsäure zurückisolierte Probe zeigte im Dünnschichtenchromatogramm zur Hauptsache einen im Vergleich zu III wesentlich rascher wandernden Fleck, bei dem es sich um das Wasserabspaltungsprodukt von III handeln könnte.

Eburnamenin-methochlorid zeigt in konz. Schwefelsäure  $\lambda_{max}$   $253 \text{ m}\mu$  ( $4,37$ )<sup>20</sup>) und  $344 \text{ m}\mu$  ( $3,72$ );  $\lambda_{min}$   $227 \text{ m}\mu$  ( $4,11$ ) und  $294 \text{ m}\mu$  ( $3,26$ ) (siehe Fig. 3).

Die Verbindung III entstand auch bei der katalytischen Reduktion des IIa-Chlorids mit Platin in Methanol bei Gegenwart von Äthylmorpholin (siehe 4).

2.1. *Methyläther IV*:  $40 \text{ mg}$  der voranstehend beschriebenen Verbindung hat man  $2\frac{1}{2}$  Std. mit  $3 \text{ ml}$   $0,1 \text{ N}$  methanolischer Salzsäure auf  $50^\circ$  erwärmt. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen, mit  $2$  Tropfen konz. Ammoniak versetzt, mit Wasser stark verdünnt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Petroläther gelöst und die Lösung über Aluminiumoxid (BROCKMANN, Aktivität 3-4) filtriert. Das eingedampfte Filtrat hat man bei  $130-140^\circ$  (Luftbad) unter  $0,001$  Torr destilliert und das Destillat mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Smp.  $88-90^\circ$ ; Ausbeute  $34 \text{ mg}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	Ber. C 76,99	H 8,16	N 9,45	$\text{OCH}_3$ 10,49%
(296,40)	Gef. „ 77,20	„ 8,05	„ 9,36	„ 10,53% <sup>21</sup> )

Im IR. ( $\text{CHCl}_3$ ) keine Banden im NH- und OH-Bereich. Dünnschichtenchromatographisch wurde gezeigt, dass beim Erwärmen von IV mit 5-proz. wässriger Salzsäure die Ausgangsverbindung III zurückerhalten wird.

3. **3-Hydroxy-16 $\beta$ -strychindol (V)**. – 3.1. *Durch Reduktion von IIa mit Natriumborhydrid*: Die Lösung des aus  $781 \text{ mg}$  3-Oxo- $\Delta^{4(16)}$ -dehydrostrychindol-pikrat bereiteten Chlorids in  $10 \text{ ml}$  50-proz. Alkohol versetzte man unter kräftigem Rühren auf einmal mit  $1 \text{ g}$  Natriumborhydrid, wobei die gelbe Farbe weitgehend verschwand. Nach  $15 \text{ Min.}$  Stehen bei  $20^\circ$  wurde auf saure Reaktion gebracht, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingengt und mit Ammoniak und Chloroform aufgearbeitet. Der eingedampfte Chloroformextrakt gab aus Methanol-Aceton  $305 \text{ mg}$  (70%) farbloser Kristalle, die nach weiterer Umkristallisation aus Methanol-Aceton und Methanol-Äther und Hochvakuumsublimation bei  $170-175^\circ$  (Metallbad) bei  $194-195^\circ$  schmolzen. Die Mutterlauge enthielt praktisch kein V mehr, wohl aber eine dünnschichtenchromatographisch schneller wandernde Base, möglicherweise das C-15-Epimere.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	Ber. C 76,01	H 8,51	N 9,85%
(284,41)	Gef. „ 76,12; 75,93	„ 8,62; 8,50	„ 9,88%

$[\alpha]_D^{25} = +74^\circ \pm 4^\circ$  ( $c = 0,506$ , Methanol). Im IR.-Spektrum (KBr) zeigt die Verbindung breite Absorption bei ca.  $3,15 \mu$  sowie Aromatenabsorption bei  $6,66$ ,  $6,79$  und  $6,89 \mu$ . UV.-Spektrum<sup>20</sup>) (Methanol):  $\lambda_{max}$   $226 \text{ m}\mu$  ( $4,53$ ),  $277 \text{ m}\mu$  ( $3,87$ ),  $282 \text{ m}\mu$  ( $3,89$ ) und  $290,5 \text{ m}\mu$  ( $3,80$ );  $\lambda_{min}$   $248 \text{ m}\mu$  ( $3,34$ ) und  $289 \text{ m}\mu$  ( $3,79$ ) ( $c = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ). In  $0,1 \text{ N}$  methanolischer Salzsäure Verschiebung der Maxima von  $1-6 \text{ m}\mu$  nach kürzeren Wellenlängen. In konz. Schwefelsäure erhielt man ein Indoleninumspektrum mit einem Doppelmaximum bei  $239$  und  $245,5 \text{ m}\mu$  und einem breiten, hohen Maximum bei  $307 \text{ m}\mu$ . Das Spektrum veränderte sich ziemlich rasch.

Die Verbindung V entstand auch bei der Reduktion von III mit Natriumborhydrid:  $16 \text{ mg}$  III wurden in wässrigem Äthanol wie unter 3.1. angegeben mit Natriumborhydrid reduziert, wobei jedoch auf  $70^\circ$  während  $1 \text{ Std.}$  erwärmt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man  $11 \text{ mg}$  V, das durch Smp., Misch-Smp., IR.- und UV.-Spektrum identifiziert wurde.

<sup>21</sup>) Bei der C, H-Bestimmung muss langsam und bei hoher Temperatur verbrannt werden, ansonst zu tiefe Werte resultieren (Methanolabspaltung).

3.2. *3-Hydroxy-16 $\beta$ -strychindol-N<sub>(b)</sub>-methojodid*: 34 mg V in 2 ml Chloroform liess man mit einem Überschuss Methyljodid 15 Min. bei 20° stehen. Anschliessend wurde abgedampft und der Rückstand mehrmals aus Methanol-Aceton-Chloroform umkristallisiert (55 mg). Die Substanz kristallisierte nur aus Chloroform-haltigen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen auf ca. 115° zerflossen die Kristalle unter Blasenbildung. Das gebundene Chloroform liess sich selbst nach 8stdg. Trocknen bei 109° im Hochvakuum nicht entfernen. Zur Analyse wurde daher 4 Std. im Hochvakuum auf 140° erhitzt.

$C_{19}H_{27}ON_2J$	Ber. C 53,65	H 6,38	(N)-CH <sub>3</sub> 3,53%
(426,35)	Gef. „ 53,37	„ 6,47	„ 3,89%

R<sub>FC</sub>-Wert des *Chlorids* in Lösungsmittel C<sup>22</sup>): 1,87.

3.3. *Quartäres Salz VI aus V*: 50 mg V in 0,5 ml wasserfreiem Pyridin versetzte man mit 100 mg reinem Tosylchlorid. Schon nach 1 Minute begann auf Reiben hin das Tosylat auszukristallisieren. Nach 12 Std. Stehen bei 20° hat man im Hochvakuum eingedampft und den Rückstand aus Methanol-Aceton kristallisiert (56 mg). Das *Tosylat* schmilzt nach mehrfacher Kristallisation aus Methanol-Aceton bei 254–257°. Auch längeres Trocknen vermag nicht das gebundene Wasser völlig zu entfernen.

$C_{25}H_{30}O_3N_2S, \frac{1}{2}H_2O$	Ber. C 67,09	H 6,98	S 7,17%
(447,58)	Gef. „ 67,28	„ 7,04	„ 7,13%

Das Tosylat wurde in Aceton-Wasser gelöst und wie üblich in das Chlorid umgewandelt. Die wässrige Lösung des Chlorids brachte man auf ammoniakalische Reaktion und schüttelte wiederholt mit Chloroform aus. Die wässrige Phase wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, daraus das *Pikrat* gefällt und dieses mehrmals aus Aceton-Äther umkristallisiert (55 mg). Smp. der gelben Nadeln 222–223°.

$C_{24}H_{25}O_7N_5$	Ber. C 58,17	H 5,09	N 14,14%
(495,49)	Gef. „ 58,46; 58,24	„ 5,27; 5,24	„ 14,28%

Das aus dem *Pikrat* durch Ionenaustausch bereitete *Chlorid* hat man mehrmals aus Methanol-Aceton umgelöst. Die farblosen Kristalle begannen sich beim Erhitzen oberhalb 270° zu zersetzen. Zur Analyse wurde mehrere Stunden bei 130–140° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_{23}N_2Cl, 0,75H_2O$	Ber. C 68,34	H 7,57	Cl 11,21%
(316,34)	Gef. „ 68,58; 68,29	„ 7,51; 7,28	„ 11,75%

IR.-Spektrum (KBr): scharfe NH-Bande bei 2,96  $\mu$ . UV.-Spektrum<sup>20)</sup> (Methanol):  $\lambda_{max}$  220  $m\mu$  (4,57)<sup>20)</sup>, 272  $m\mu$  (3,90), 278  $m\mu$  (3,88), 289  $m\mu$  (3,79);  $\lambda_{min}$  242  $m\mu$  (3,37) und 287  $m\mu$  (3,70) ( $c = 4,97 \cdot 10^{-5} M$ ). Keine Änderung auf Zusatz von Säure oder Base. UV.-Spektrum in konz. Schwefelsäure: sofort nach Auflösen: Doppelmaximum bei 240,5  $m\mu$  (ca. 3,58) und 246  $m\mu$  (ca. 3,57), flaches Maximum bei 314  $m\mu$  (ca. 3,82). Das Spektrum verändert sich langsam im Laufe der Zeit. R<sub>FC</sub>-Wert<sup>22)</sup> in C-Gemisch 1,94, in D-Gemisch 1,38.

4. *3-Oxo-16 $\alpha$ -strychindol (VII)*. – Das aus 463 mg II a-*Pikrat* bereitete Chlorid wurde in wenig Methanol gelöst und bei Gegenwart von 60 mg PtO<sub>2</sub> in 46 ml 0,5-proz. methanolischer N-Äthylmorpholinlösung hydriert. Nach 9 Min. war die Hydrierung beendet, wobei bei 25° und einem Wasserstoffdruck von 620 Torr 22,0 ml (0,81 Mol.) Wasserstoff aufgenommen worden waren. Anschliessend wurde vom Platin abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Man nahm hierauf in Wasser auf, versetzte mit Ammoniak, extrahierte mit Chloroform und dampfte den Chloroformauszug im Vakuum ein. Der im Hochvakuum nochmals getrocknete Rückstand wurde in Benzol-Petroläther 9:1 gelöst und an 40 g Aluminiumoxid (BROCKMANN, Aktivität 3–4) chromatographiert. Mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch wurden zuerst 25 mg des Methyläthers IV eluiert. Die Identifikation der umgelösten Verbindung erfolgte anhand von Dünnschichtchromatogrammen (Laufmittel Chloroform – 1% Methanol), des Smp. und Misch-Smp. sowie anhand des IR.-Spektrums. Anschliessend wurden 71 mg der Verbindung VII eluiert. Benzol-Äther 9:1 eluierten schliesslich 104 mg der Verbindung III, die, wie oben angegeben, mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde. Die Gesamtausbeute an Hydrierungsprodukt betrug ca. 70%.

<sup>22)</sup> H. SCHMID, J. KEHRLE & P. KARRER, *Helv.* 35, 1864 (1952).

Substanz VII liess sich bisher weder als Base noch als Pikrat kristallisieren, obwohl sie, ebenso wie ihr Methochlorid, chromatographisch einheitlich erschien. Zur Analyse wurde bei 130° (Metallbad) rasch destilliert.

$C_{18}H_{22}ON_2$  (282,40) Ber. C 76,56 H 7,85 N 9,92% Gef. C 75,98 H 8,26 N 9,93%

IR.-Spektrum ( $CHCl_3$ ): scharfe, intensive Indol-NH-Bande bei 2,94  $\mu$ , Aldehyd-C-H bei 3,68  $\mu$ , Aldehydcarbonyl 5,83  $\mu$ . UV.-Spektrum in Methanol<sup>20</sup>):  $\lambda_{max}$  226 m $\mu$  (4,53), Doppelmaximum bei 275 m $\mu$  (3,97) und 279 m $\mu$  (3,97), Maximum bei 290 m $\mu$  (3,85);  $\lambda_{min}$  245 m $\mu$  (3,52) und 289 m $\mu$  (3,85) ( $c = 5,37 \cdot 10^{-5} M$ ). In 0,1N methanolischer Salzsäure werden die Maxima um 1–5 m $\mu$  nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Dünnschichtenchromatographisch liess sich zeigen, dass sich VII bei kurzem Erwärmen mit Dimedon bzw. p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid in Methanol quantitativ umsetzt.

**5. 3-Hydroxy-16 $\alpha$ -strychindol (VIII).** – 35 mg des Aldehyds VII in 2 ml 50-proz. Äthanol wurden unter den Bedingungen des Versuches 3.1. reduziert und aufgearbeitet. Die Base hat man in das Pikrat umgewandelt und dieses mehrmals aus Methanol umkristallisiert (48 mg) und bei 56° im Hochvakuum getrocknet. Das *Pikrat* enthielt 1 Mol Methanol und wurde beim Erhitzen zwischen 90 und 96° flüssig.

$C_{24}H_{26}O_8N_5$ ,  $CH_3OH$  (544,54) Ber. C 55,14 H 5,55% Gef. C 55,49 H 6,08%

Die methanolfreie Verbindung erhielt man durch einstündiges Erhitzen im Hochvakuum auf 100°. Die Schmelze kristallisierte beim Erkalten nicht.

$C_{24}H_{26}O_8N_5$  Ber. C 56,34 H 5,11 N 13,67%  
(512,50) Gef. „ 56,48; 56,39 „ 5,21; 5,38 „ 13,75%

$[\alpha]_D^{25} = -44,7^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,769$ , Aceton). UV.-Spektrum des *Hydrochlorids*<sup>20</sup>) in Methanol:  $\lambda_{max}$  221 m $\mu$  (4,56), Doppelmaximum 272 m $\mu$  (3,90) und 279 m $\mu$  (3,89), Maximum 289 m $\mu$  (3,77);  $\lambda_{min}$  244 m $\mu$  (3,45) und 287 m $\mu$  (3,73). In 0,01N methanolischer KOH:  $\lambda_{max}$  225 m $\mu$  (4,57), Doppelmaximum 276 m $\mu$  (3,91) und 280 m $\mu$  (3,92) und Maximum 290 m $\mu$  (3,82);  $\lambda_{min}$  247 m $\mu$  (3,45) und 287 m $\mu$  (3,81). In konz. Schwefelsäure (sofort nach Auflösen): Indoleninumspektrum mit Doppelmaximum bei 241 m $\mu$  (ca. 3,43) und 246 m $\mu$  (ca. 3,43); Maximum bei 315 m $\mu$  (ca. 3,73);  $\lambda_{min}$  243 und 256 m $\mu$ . Das Spektrum verändert sich im Verlaufe der Zeit. IR.-Spektrum der aus dem Pikrat bereiteten amorphen Base ( $CHCl_3$ ): breite Absorption bei ca. 3  $\mu$ . Keine Carbonylbande.

5.1. *Quartäres Salz IX aus VIII*: 10 mg VIII in 1 ml Pyridin wurden bei 20° mit 20 mg Tosylchlorid umgesetzt. Nach 55 Std. hat man im Vakuum zur Trockne gebracht, den Rückstand in Wasser-Aceton über Amberlite IRA-400, Chloridform, filtriert, das Filtrat eingedampft, in Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde eingeeengt, mit wässriger Pikrinsäure das *Pikrat* gefällt und dieses nach sorgfältigem Trocknen aus heissem Aceton umkristallisiert. Ausbeute 7 mg des intramolekular quartären Pikrates vom Zers.-Smp. 276–280°.

$C_{24}H_{25}O_7N_5$  (495,49) Ber. C 58,17 H 5,09% Gef. C 58,02 H 5,12%

Das aus dem Pikrat gewonnene *Chlorid* wanderte im Papierchromatogramm (C-Gemisch) etwas langsamer als das VI.-Chlorid.

**6. 3-Hydroxy- $\Delta^{4(16)}$ -dehydrostrychindol-pikrat (Xa).** – 6.1. *Aus 3-Hydroxy-16 $\beta$ -strychindol (V)*: Eine Lösung von 150 mg V in 5 ml Eisessig und 0,2 ml Wasser wurde zu einer Aufschlammung von 75 mg  $CrO_3$  in 15 ml Eisessig gefügt. Nach 14stdg. Rühren bei 20° brachte man den Ansatz schonend zur Trockne, nahm den Rückstand in wenig Wasser auf, setzte etwas NaCl-Lösung zu und fällte bei 0° mit wässriger Pikrinsäurelösung das *Pikrat* aus. Nach dem Trocknen wurde dieses aus Aceton-Äther umkristallisiert (122 mg). Nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Äther und Aceton lag der Smp. bei 156–158°.

$C_{24}H_{25}O_8N_5$  Ber. C 56,35 H 4,93 N 13,69%  
(511,51) Gef. „ 56,70; 56,48 „ 4,72; 4,86 „ 13,39%

IR.-Spektrum (KBr): keine Carbonylbande zwischen 5,5–6,1  $\mu$ . Das auf übliche Art durch Ionenaustausch bereitete, im Licht blaugrüne Fluoreszenz zeigende, nicht weiter gereinigte Xa-Chlorid wurde lyophilisiert und zeigte im IR. (KBr) Banden bei 6,11, 6,36, 6,45, 6,60, 6,74 und

6,93  $\mu$ . UV.-Spektrum des Chlorids in Methanol<sup>20</sup>):  $\lambda_{max}$  247  $m\mu$  (4,03) und 353  $m\mu$  (4,35);  $\lambda_{min}$  235  $m\mu$  (3,94) und 280  $m\mu$  (ca. 2,7) ( $c = 5 \cdot 10^{-5} M$ ). Zusatz von Salzsäure verändert das Spektrum praktisch nicht. In 0,01 N methanolisch-wässriger (10:1) Natronlauge besitzt die Verbindung ein Spektrum vom Indoltyp, mit  $\lambda_{max}$  225  $m\mu$  (4,58), 276  $m\mu$  (3,91), 283  $m\mu$  (3,93) und 291  $m\mu$  (3,85);  $\lambda_{min}$  246  $m\mu$  (3,53), 279  $m\mu$  (3,90) und 289  $m\mu$  (3,84). Ferner finden sich zwei zusätzliche Maxima bei 311  $m\mu$  (3,38) und 324  $m\mu$  (3,34). Das Spektrum erleidet keine Veränderung im Lauf der Zeit; Ansäuern führt zum ursprünglichen langwelligen Spektrum zurück.

Die aus dem Chlorid mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base wurde an Aluminiumoxid (BROCKMANN, Aktivität 3-4) mit Benzol-Äther 10:1 chromatographiert. Sie stellte ein dünn-schichtenchromatographisch einheitlich erscheinendes, fast farbloses Öl dar, das im IR.-Spektrum ( $CHCl_3$ ) eine scharfe Indol-NH-Bande bei 2,89  $\mu$  und nur geringe Absorption in der Gegend von 6,2  $\mu$  zeigt.

In geringerer Ausbeute wurde Xa auch durch  $CrO_3$ -Oxydation von V in Pyridin, mit Quecksilber(II)-acetat und nach OPPENAUER erhalten.

6.2. *Verbindung Xa aus 3-Hydroxy-16 $\alpha$ -strychindol (VIII)*: 13 mg VIII wurden wie unter 6.1. beschrieben mit  $CrO_3$ -Essigsäure oxydiert und aufgearbeitet. Man erhielt 6 mg kristallines Pikrat, das sich in allen Eigenschaften identisch mit Xa-Pikrat erwies.

6.3. *Reduktionen von X*. – 6.3.1. *Mit Natriumborhydrid*: Das aus 9,7 mg Xa-Pikrat bereitete Chlorid wurde in 1,5 ml wässrigem Äthanol gelöst und die Lösung mit 25 mg Natriumborhydrid 30 Min. stengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte nach 3.1. und ergab 3,3 mg der kristallisierten Base V, die durch Dünnschichtenchromatogramme, IR.-Spektrn, Smp. und Misch-Smp. identifiziert wurde.

6.3.2. *Mit Pt und Wasserstoff*: Das aus 10,065 mg Xa-Pikrat bereitete Chlorid wurde mit 21 mg  $PtO_2$  in 10 ml  $H_2O$  bei 25,8° und 698 Torr Wasserstoffdruck hydriert. Innerhalb von 70 Min. wurde 0,550 ml Wasserstoff (1,04 Mol.) aufgenommen. Während der nächsten 50 Min. wurden nurmehr 0,032 ml  $H_2$  absorbiert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Ammoniak versetzt, mit Chloroform extrahiert und der eingedampfte Chloroformextrakt an einer grossen Dünnschichtplatte in die zwei Komponenten aufgetrennt. Beide wurden mit Methanol-Chloroform aus den entsprechenden Schichten eluiert; die Eluate hat man eingedampft und die Rückstände in Chloroform über wenig Aluminiumoxid filtriert. Die im Dünnschichtenchromatogramm langsame wandernde Komponente wurde aus Methanol-Äther kristallisiert und unter dem Mikroskop sublimiert. Smp. 187–190°; keine Erniedrigung im Gemisch mit authentischem V.

Die rascher wandernde Komponente, deren IR.-Spektrum identisch war mit demjenigen von VIII, wurde als Pikrat gefällt, das aus Methanol beim Animpfen mit VIII-Pikrat kristallisierte. Das IR.-Spektrum des Pikrats stimmte mit demjenigen von VIII-Pikrat gut überein. Die beiden Reduktionsprodukte zeigten schliesslich im Dünnschichtenchromatogramm dasselbe Verhalten wie V bzw. VIII.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Behandlung von Strychanon (I) mit Kupfer(II)-sulfat oder Quecksilber(II)-acetat in Essigsäure bildet sich der quartäre  $\beta$ -Carbolin-Abkömmling 3-Oxo- $\Delta^{4(16)}$ -dehydrostrychindol (IIa) in guter Ausbeute. Die Verbindung wurde in zwei Reihen von am C-16 epimeren Reduktionsprodukten umgewandelt, deren Eigenschaften und Umsetzungen studiert wurden.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität.