

UV.-Bestrahlung von  $10\alpha$ -Testosteron (**1**). Eine Lösung von 950 mg Substanz in 500 ml *t*-Butanol wurde 72 Std. mit einem Hochdruckbrenner Q 81 (QUARZLAMPEN GMBH, Hanau) in einem zentral angeordneten, wassergekühlten Quarzfinger bei Zimmertemperatur bestrahlt. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der ölige Rückstand an 24 g neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol wurden 197 mg kristallines  $3\text{-Oxo-}17\beta\text{-hydroxy-}\Delta^5\text{-}10\alpha\text{-androgen (2)}$  eluiert. Smp. nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton-Petroläther 173–174°.  $[\alpha]_D = -119^\circ$  ( $c = 0,66$ ). IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\nu_{\text{max}} = 3640, 1712, 1668 \text{ cm}^{-1}$ . UV.-Spektrum ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 213, 293 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2040, 170$ ). NMR.-Spektrum (7% in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,77, 1,48$  (2 Singlette)  $\text{CH}_3$ -18 und -19; ca. 5,45 (undeutlich strukturiert) CH-6.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3$  Ber. C 79,12 H 9,79% Gef. C 79,17 H 9,90%

Mit Benzol-Äther-(9:1)-Gemischen isolierte man 213 mg unverändertes Ausgangsmaterial (**1**).

Behandlung von  $3\text{-Oxo-}17\beta\text{-hydroxy-}\Delta^5\text{-}10\alpha\text{-androgen (2)}$  mit Kaliumcarbonat. 25 mg Substanz wurden 1 Std. mit 10 ml gesättigter methanolischer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung in der Siedehitze behandelt. Die erkaltete Lösung wurde auf Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Man erhielt 24 mg Kristalle vom Smp. 142–144° nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther. Nach Misch-Smp. und Vergleich der UV.- und IR.-Spektren lag  $10\alpha$ -Testosteron (**1**) vor.

Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Herren CH. CHYLEWSKI und R. DOHNER besorgten die Aufnahme der NMR.- bzw. IR.-Spektren.

#### SUMMARY

UV-irradiation of  $10\alpha$ -testosterone (**1**) in *t*-butanol with a high-pressure mercury lamp yields the  $\Delta^5$ -isomer (**2**).

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 71. Notiz über die Alkaloide von *Kopsia fruticosa*

von A. Guggisberg, T. R. Govindachari, K. Nagarajan und H. Schmid

(6. II. 63)

In einer vorgängigen Mitteilung hatten wir kurz erwähnt<sup>1)</sup>, dass ein mit kaltem Methanol bereiteter Extrakt aus getrockneten Blättern von *Kopsia fruticosa* (KER.) A. DC. auf Dünnschichtchromatogrammen Flecke zeigte, die dem Decarbomethoxykopsin<sup>1)</sup> und Decarbomethoxy-isokopsin<sup>1)</sup> entsprechen. Wir haben nun einen solchen Extrakt unter ständiger dünnschichtchromatographischer Kontrolle sehr mild aufgearbeitet und dabei die beiden genannten Basen kristallisiert isolieren können. Die Identifikation mit den authentischen Verbindungen erfolgte durch Dünnschichtchromatogramme, Misch-Smp. und IR.-Spektren. Es scheint demnach, dass Decarbomethoxykopsin und Decarbomethoxy-isokopsin in *Kopsia fruticosa* nativ auftreten. Auf der andern Seite ist bekannt, dass Kopsin und vor allem Isokopsin schon unter relativ milden basischen Bedingungen verseift und decarboxyliert werden und dass die decarboxylierten Alkaloide leicht ineinander übergehen können<sup>1)2)</sup>. Extraktion und Aufarbeitung wurden aber so vorgenommen, dass dabei eine künstliche

<sup>1)</sup> T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN & H. SCHMID, Helv. 46, 433 (1963), und zwar S. 437.

<sup>2)</sup> A. R. BATTERSBY & H. GREGORY, J. chem. Soc. 1963, im Druck.

Bildung der Decarbomethoxyverbindungen ausgeschlossen war. Ob beim Trocknen der Blätter Decarbomethoxylierung und Isomerisierung eingetreten sind, können wir allerdings nicht entscheiden. Im übrigen ist das gleichzeitige Vorkommen von N(a)-acylierten und N(a)-unsubstituierten Indolinalkaloiden schon oft beobachtet worden. Pleiocarpin und Kopsinin aus *Pleiocarpa* stellen ein Beispiel für ein am N(a) carbomethoxyliertes bzw. unsubstituiertes Alkaloidpaar dar<sup>3)</sup>.

Ausser den erwähnten Basen wurde aus dem Kopsinextrakt neben Kopsin<sup>2)4)</sup> und dem bisher noch kaum untersuchten Fruticosin (I)<sup>5)</sup> ein neues Alkaloid isoliert, das vermutlich identisch ist mit dem kürzlich von BATTERSBY & GREGORY<sup>2)</sup> aus verschiedenen *Kopsia*-Arten isolierten Fruticosamin (II); wir geben ihm deshalb diesen Namen.

Wichtigste Eigenschaften von Fruticosin und Fruticosamin

	Smp.	$[\alpha]_D$ (CHCl <sub>3</sub> )	Formel	pK <sub>MCS</sub> *	UV.-Max. (Alkohol)	R <sub>K</sub> -Wert <sup>6)</sup>
Fruticosin	221–223° (Zers.)	– 21,4°	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	4,78	245 (4,19); 281 (3,50); 288 (3,47)	0,71
Fruticosamin	161–162°	+ 43,40°	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	4,19	243 (4,17); 280 (3,42); 286 (3,40)	1,80

Beide Alkaloide sind auf Grund der auch massenspektrometrisch gesicherten Bruttoformeln isomer mit Kopsin (bzw. Isokopsin) und wie letztere schwach basisch. Dem Fruticosin und dem Fruticosamin liegt das Chromophor eines am Benzolring unsubstituierten N-Carbomethoxy-indolins zugrunde [UV.-Spektren sehr ähnlich denjenigen von Kopsin und Isokopsin; sie erfahren auf Zusatz von Mineralsäure praktisch keine Veränderung; IR.-Banden (CHCl<sub>3</sub>) bei 1678 bzw. 1681 cm<sup>-1</sup> (–N–COOCH<sub>3</sub>); NMR.<sup>7)</sup>-Singlett (CDCl<sub>3</sub>) bei 234 bzw. 236 Hz (je 3 H) (–N–COOCH<sub>3</sub>), Aromatenmultipllett von je 4 H (bei I: aufgespalten in ein bei 461 Hz zentriertes, Feinstruktur zeigendes Dublett ( $J \approx 8$  Hz; 1 H in *o*-Stellung zum Indolinstickstoff, vgl. <sup>3)</sup>) und ein komplexes, 3 Protonen entsprechendes Signal von 410–453 Hz; bei II: nicht separiertes von 415–460 Hz reichendes Aromatenmultipllett.] Beide Alkaloide enthalten ferner eine Ketogruppe in einem sechs- (oder höher)-gliedrigen Ring (starke IR.-Bande bei 1724 bzw. 1730 cm<sup>-1</sup>; kein Aldehydproton im NMR.) und eine Hydroxylgruppe. In Fruticosin liegt diese in der Gruppierung  $>CH_{\alpha}-CH_{\beta}<$  vor und zwar aus folgenden Gründen:



Im IR. (ca. 10<sup>-4</sup> M CCl<sub>4</sub>-Lösung) tritt eine Bande bei 3580 cm<sup>-1</sup> auf und bei der ZEREWITINOW-Bestimmung wird 1 aktives H gefunden. Im NMR. beobachtet man bei Aufnahme in relativ verd. Lösung ein bei 289 zentriertes Quartett ( $H_{\alpha}$ ;  $J_{\alpha,\beta} =$

<sup>3)</sup> W. G. KUMP & H. SCHMID, *Helv.* **44**, 1503 (1961); W. G. KUMP, D. L. LECOUNT, A. R. BATTERSBY & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 854 (1962).

<sup>4)</sup> T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAL, S. RAJAPPA, N. VISWANATHAN, W. G. KUMP, K. NAGARAJAN & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1146 (1962); **46**, 000 (1963); G. SPITELLER, A. CHATTERJEE, A. BHATTACHARYA & A. DEB, *Naturwissenschaften* **49**, 279 (1962); *Mh. Chem.* **93**, 1220 (1962).

<sup>5)</sup> T. R. GOVINDACHARI, S. RAJAPPA & N. VISWANATHAN, *J. sci. industr. Res.* **20B**, 557 (1961).

<sup>6)</sup> Relative, auf Kopsin = 1 bezogene R<sub>f</sub>-Werte auf Kieselgel G nach STAHL mit Chloroform als Laufmittel.

<sup>7)</sup> NMR.-Spektren bei 60 MHz (VARIAN-A-60-Gerät); chemische Verschiebungen relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard.

6,5 Hz;  $J_{\alpha, o} = 3$  Hz) und ein teilweise von anderen Signalen verdecktes Dublett bei 183 Hz ( $H_o$ ;  $J_{o, \alpha} = 3$  Hz), das in konzentrierter Lösung eine Verschiebung nach kleineren Feldstärken erfährt. Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid erhält man aus I O-Acetylfruticosin  $C_{24}H_{26}O_5N_2$  vom Smp. 132–134°, das dasselbe UV.-Spektrum wie I, jedoch im IR. keine Absorption in der OH- und NH-Region, aber Banden bei 1739  $cm^{-1}$  ( $>C=O$ ) und stark und breit bei 1712  $cm^{-1}$  ( $-NCOOCH_3$  und  $-OCOCH_3$ ) zeigt. Anstelle des Quartetts bei 289 Hz tritt im NMR.-Spektrum von Acetylfruticosin ein bei 342 Hz lokalisiertes Dublett ( $H_\alpha$ ;  $J_{\alpha, \beta} = 6,5$  Hz) auf. Die Verschiebung von 53 Hz spricht auch für einen sekundären Alkohol<sup>8</sup>). Die Aromatenregion (4 H) ist ähnlich wie im NMR.-Spektrum von I; die  $-N-COOCH_3$ - und  $-O-COCH_3$ -Gruppen geben die erwarteten Singlette bei 236 und 117 Hz.

Auch Fruticosamin (II) enthält eine Hydroxylgruppe (IR.-Bande in ca.  $10^{-4}$  M  $CCl_4$ -Lösung bei 3458  $cm^{-1}$ ), die sich aber weder unter Standard-Bedingungen acetylieren noch nach ZEREWITINOW nachweisen lässt. Im NMR.-Spektrum von I erscheint das Hydroxylproton als breites Singlett bei 336 Hz, das im Spektrum des mit Tetrahydrofuran-Deuteriumoxid behandelten Fruticosamins praktisch fehlt.

Auf Grund des oben Gesagten ergibt sich ferner, dass N(b) in beiden Alkaloiden tertiär ist.  $CH_3(N)$ -,  $CH_3(C)$ -Gruppen und Vinylprotonen sind in keinem Alkaloid vorhanden (Analysen; NMR.-Spektr.).

Von Interesse ist die Beobachtung, dass II bei längerem Stehen in verd. methanolischem Ammoniak quantitativ in I übergeht. Bei kurzem Erhitzen von I oder II in Glycerin auf ca. 220–230° bildet sich neben wenig decarbomethoxylierten Produkten ein aus ca. 75% I und 25% II bestehendes Gleichgewichtsgemisch. Auch beim kurzen Schmelzen der Basen tritt neben Decarbomethoxylierung gegenseitige Umwandlung auf. Über die Natur dieser Umlagerung kann noch nichts gesagt werden (vgl. hingegen die Kopsin  $\rightleftharpoons$  Isokopsin-Umlagerung<sup>1</sup>)).

Wir danken Herrn Dr. E. SEEBECK (Basel) sehr für die Überlassung der Droge, Herrn Dr. J. SEIBL (Zürich) für ein Massenspektrum, Herrn Prof. A. R. BATTERSBY (Liverpool) für die Bekanntgabe der Ergebnisse seiner im Druck befindlichen Arbeit<sup>2</sup>) und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für die gewährte Unterstützung. K. N. dankt der Firma CIBA (Basel) bestens für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil<sup>3</sup>)

*Extraktion der Blätter von Kopsia fruticosa*: 415 g trockene Blätter hat man in kleinen Portionen im Turmix zerkhackt. Die zerkleinerte Droge wurde mit 4 l Pentan auf der Rollmaschine 20 Std. extrahiert. Nachher wurde abgesaugt und der Prozess wiederholt. Die Pentan-feuchten Blätter hat man nach Trocknen im Luftstrom dreimal mit je 4 l Methanol auf der Rollmaschine extrahiert. Die vereinigten Methanolextrakte wurden im Rotationsverdampfer bei 20° eingedampft. Der Rückstand wurde in 70 ml kalter 2N Salzsäure gelöst und diese Lösung zur Entfernung von Chlorophyll und anderen Neutralstoffen mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Anschliessend wurde die wässrige Phase mit festem Natriumhydrogencarbonat auf ein pH 6–6,5

<sup>8</sup>) L. M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 55, London 1959.

<sup>9</sup>) Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block, UV.-Spektr. in 95-proz. Feinsprit bestimmt. Angaben bei UV.-Spektr. in  $m\mu$  ( $\log \epsilon$ ); bei IR.-Spektr. in  $cm^{-1}$ . Eindampfoperationen bei höchstens 40° Badtemperatur im Rotationsverdampfer. Dünnschichtchromatogramme wurden auf Kieselgel G nach STAHL mit Chloroform, Chloroform mit 5–7% Methanol und mit Aceton-Hexan 6:4 als Laufmittel vorgenommen. Sichtbarmachen der Flecke mittels Jod-Dampf oder Kaliumjodoplatinatreagens (Helv. 35, 29 (1952)).

gebracht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der über Natriumsulfat getrocknete Chloroformauszug hinterliess 5,77 g Rohalkaloide. Diese gaben nach Umlösen aus Methanol 2,82 g bereits recht reines *Kopsin*. Die eingedampfte Mutterlage (3,95 g) wurde an 120 g Kieselgel (MERCK; 0,05–0,2 mm) chromatographiert. Chloroform-Benzol 8:2 eluierten zunächst Chlorophyll und dann ca. 611 mg Fruticosamin (Fr. a). Reines Chloroform eluierte dann Gemische von Fruticosamin und Kopsin (Fr. b); hierauf folgten Fraktionen, die weitgehend Kopsin enthielten (Fr. c). Chloroform mit 1% Methanol eluierte Gemische von Kopsin und Fruticosin, die auch Decarbomethoxy-isokopsin enthielten (532 mg, Fr. d). Unter allmählicher Steigerung des Methanolgehaltes auf 7% folgten dann 226 mg einer Fraktion e, die Kopsin, Fruticosin, Decarbomethoxy-isokopsin und Decarbomethoxy-kopsin enthielt. Auch die letzte Fraktion f (194 mg) enthielt Decarbomethoxy-kopsin.

Aus der Fraktion f liessen sich durch nochmalige Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform ca. 50 mg reines *Decarbomethoxy-kopsin* eluieren, das nach dem Umlösen aus Aceton-Wasser und Methanol-Wasser unscharf zwischen 101–127° schmolz, wie das aus Kopsin bereitete Präparat. Identisch waren auch die IR.-Spektren (KBr), die rotorange Cer(IV)-sulfat-Reaktion und die Rf-Werte in Dünnschichtchromatogrammen.

Das *Decarbomethoxy-isokopsin* wurde aus Fraktion d isoliert. Eine Wiederholung der Chromatographie mit Chloroform-Benzol und Chloroform an Silikagel führte zu keiner Trennung von Fruticosin und Decarbomethoxy-isokopsin. Daraufhin wurden 333 mg eines solchen Gemisches an 12 g schwach saurem Aluminiumoxid (BROCKMANN; mit verd. Säure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Eluat ein pH 4–4,5 zeigte, und bei 140° getrocknet) chromatographiert. Mit Chloroform wurde zuerst Fruticosin und dann ein Gemisch von Decarbomethoxy-kopsin und Decarbomethoxy-isokopsin eluiert. An dieser Säule lagerte sich ein Teil des Decarbomethoxy-isokopsins in Decarbomethoxy-kopsin um; ihre Trennung gelang durch Chromatographie an Silikagel (MERCK, < 0,08 mm) mit Aceton-Hexan 3:7, wobei zuerst die Isoverbindung eluiert wurde. Smp. nach dem Umlösen aus Methanol 235–238° (Zers.), Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat ohne Erniedrigung. Auch in den IR.-Spektren (KBr), in den Rf-Werten und der orangen Cer(IV)-sulfat-Farbreaktion liessen sich keine Unterschiede zwischen beiden Präparaten feststellen.

*Fruticosin (I)*: Das durch Chromatographie an Aluminiumoxid und Kieselgel dünn-schichtchromatographisch in einheitlicher Form erhaltene Alkaloid wurde mehrmals aus Methanol und Benzol umgelöst. Smp. 221–223° (Zers.). Keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

$C_{22}H_{24}O_4N_2$	Ber. C 69,45	H 6,36	N 7,36	O 16,82	1 $CH_3O$ 8,16	1 akt. H 0,26%
(380,43)	Gef. „ 69,40	„ 6,42	„ 7,36	„ 17,13	„ 8,63	„ 0,32%
	„ „ 69,20	„ 6,40	„ 7,31	„ 16,42		

Kein  $CH_3(C)$  und Spuren ( $\sim 0,6\%$ )  $CH_3(N)$ .

Molekulargewicht: Gef. 380 (massenspektrometrisch).  $-pK_{MCS}^* = 4,78$ ; Äquiv.-Gew. gef. 374;  $[\alpha]_D^{22} = -21,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,922$ ;  $CHCl_3$ ). – UV.-Spektrum:  $\lambda_{max}$ : 245 (4,19), 281 (3,50), 288 (3,47),  $\lambda_{min}$ : 222 (3,74), 264 (3,24), 286 (3,45); in ca. 5 N Salzsäure:  $\lambda_{max}$ : 243 (4,20), 280 (3,42), 287 (3,38);  $\lambda_{min}$ : 220 (3,66), 266 (3,31), 284 (3,37). – IR.-Spektrum (KBr): 1739, 1709, 1604; ( $CHCl_3$ ): 3610, 1724, 1678, 1603, 1595; in  $3,4 \cdot 10^{-4} M$   $CCl_4$ -Lösung: 3580.

*O-Acetylfruticosin*: 60 mg des Alkaloids I liess man mit 0,5 ml Pyridin und 0,5 ml Essigsäureanhydrid 2 Tage bei 20° stehen. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, mehrmals mit Wasser nachverdampft und mit Äther und Natriumhydrogencarbonat aufgearbeitet. Das dünn-schichtchromatographisch einheitliche Acetat wurde aus Methanol-Wasser und Äther-Pentan umkristallisiert. Smp. 132–134°. Keine Cer(IV)-Sulfat-Reaktion. Zur Analyse wurde bei 160–170°/0,01 Torr destilliert.

$C_{24}H_{26}O_5N_2$ (422,46)	Ber. C 68,23	H 6,20	N 6,63%	Gef. C 68,23	H 6,25	N 6,52%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

UV.-Spektrum:  $\lambda_{max}$ : 244 (4,13), 280 (3,39), 287 (3,36);  $\lambda_{min}$ : 222 (3,66), 265 (3,14), 284 (3,32). – IR.-Spektrum ( $CHCl_3$ ): 1739, 1712, 1603.

*Fruticosamin (II)*: Das Alkaloid wurde mehrmals aus Äther-Pentan umkristallisiert. Smp. 161–162°. Keine Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

$C_{22}H_{24}O_4N_2$	Ber. C 69,45	H 6,36	N 7,36	1 $OCH_3$ 8,16	1 akt. H 0,26%
(380,43)	Gef. „ 69,22; 69,44	„ 6,35; 6,38	„ 7,34	„ 7,86	„ 0,0%

$pK_{MCS}^* = 4,19$ ; Äquiv.-Gew. gef. 377;  $[\alpha]_D^{21,5} = +43,4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,855$ ;  $CHCl_3$ ). – UV.-Spektrum:  $\lambda_{max}$ : 243 (4,17), 280 (3,42), 286 (3,40);  $\lambda_{min}$ : 221 (3,74), 264 (3,16), 283 (3,31); auf Zusatz

von Salzsäure praktisch keine Veränderung. – IR.-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ): 3436, 1730, 1681, 1605, 1597; in  $3,3 \cdot 10^{-4}\text{M}$   $\text{CCl}_4$ -Lösung: 3458.

Fruticosamin liess sich mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bei  $20^\circ$  nicht acetylieren.

*Umlagerung von Fruticosamin in Fruticosin*: 25 mg Fruticosamin in 2 ml Methanol liess man mit 3 Tropfen konz. Ammoniak 41 Std. bei  $20^\circ$  stehen. Nach dieser Zeit liessen sich dünn-schichtchromatographisch nur mehr Spuren von Fruticosamin nachweisen; Hydrolyseprodukte mit gelb-oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion traten nicht auf. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Methanol und Methanol-Wasser umkristallisiert. Das erhaltene Produkt stellte auf Grund von übereinstimmenden Smp., Misch-Smp., IR.-Spektren und Dünnschichtchromatogrammen reines Fruticosin dar.

Ca. 1 mg Fruticosamin wurde mit 1 ml Glycerin 1 Min. auf  $220\text{--}230^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit wäss. Natriumhydrogencarbonatlösung verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt und der eingedampfte Chloroformauszug dünn-schichtchromatographisch analysiert: Neben ca. 5% decarbomethoxylierten Produkten enthielt das Produkt ca. 20% Fruticosamin und ca. 75% Fruticosin.

Unter denselben Bedingungen erhitzt, ergab Fruticosin ein Produkt (ca. 20–25% Fruticosamin und ca. 70–75% Fruticosin), welches dem aus Fruticosamin erhaltenen sehr ähnlich war.

Auch beim kurzen Schmelzen von Fruticosin bzw. Fruticosamin trat neben Decarbomethoxylierung gegenseitige Umlagerung der beiden Alkaloide ein (Analyse durch Dünnschichtchromatographie).

Anm. bei der Korrektur: Die Arbeit von BATTERSBY & GREGORY<sup>2)</sup> ist inzwischen erschienen (J. chem. Soc. 1963, 22). Die Identität der in verschiedenen polymorphen Formen kristallisierenden, als Fruticosamin bezeichneten Pflanzenbasen wurde u. a. dünn-schichtchromatographisch und IR.-spektroskopisch erwiesen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Unter sehr milden Aufarbeitungsbedingungen liessen sich aus getrockneten Blättern von *Kopsia fruticosa* (KER.) A. DC., neben Kopsin, Fruticosin und Fruticosamin, Decarbomethoxy-kopsin und Decarbomethoxy-isokopsin isolieren. Fruticosin und Fruticosamin sind Isomere der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$  und lassen sich gegenseitig ineinander umwandeln; das chromophore System und die Natur der funktionellen Gruppen dieser beiden Alkaloide wurden abgeklärt.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich und  
Department of Chemistry, Presidency College, Madras<sup>10)</sup>

<sup>10)</sup> Gegenwärtige Adresse von T. R. G. und K. N.: c/o CIBA OF INDIA LTD., Bombay 1.

## 72. Methode zum Entzug des Oxido-sauerstoffs aus Carotinoid-epoxiden.

### 3, 3'-Dihydroxy-luteochrom

von L. Jaeger und P. Karrer

(8. II. 63)

Bei der Umwandlung von Carotinoid-epoxiden in die furanoiden Oxide unter der Einwirkung von HCl-haltigem Chloroform<sup>1)</sup> entstehen, wie früher gezeigt wurde, als Nebenprodukte in kleinen Mengen (einige Prozente) die Carotinoide, von denen sich die betreffenden Epoxide ableiten, d. h. die epoxidischen Sauerstoffatome werden in

<sup>1)</sup> P. KARRER & E. JUCKER, Helv. 28, 427 (1945), und folg. Abhandlungen. Siehe auch P. KARRER & E. JUCKER, Carotinoide, Basel 1948, S. 67.