

## 255. Tasmanin, ein neues Indolalkaloid aus *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.

181. Mitteilung über organische Naturstoffe<sup>1)2)</sup>

von Rolf Kyburz<sup>3)</sup>, Emanuel Schöpp<sup>3)</sup>, I. Ralph C. Bick<sup>b)</sup> und Manfred Hesse<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

<sup>b)</sup> Chemistry Department, University of Tasmania, Hobart 7001, Australia

(25. VIII. 81)

---

Tasmanine, a New Indole Alkaloid from *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.

### Summary

The new indole alkaloid tasmanine (**3**) was isolated from *Aristotelia peduncularis*. Its relative configuration was elucidated on the basis of spectroscopic data (mainly NMR. spectra). It is closely related to the other known alkaloids from *Aristotelia* with double substitution at the indole nucleus. A biosynthetic pathway to these related natural compounds is proposed; also a biogenetic numbering system is suggested.

Another representative of this group of alkaloids, aristoteline (**2**), was also isolated from *A. peduncularis*. This natural compound has previously been isolated from *A. serrata* and *A. chilensis*.

---

Die in Tasmanien beheimatete Pflanze *Aristotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F. (*Elaeocarpaceae*) ist seit ca. 1970 Gegenstand chemischer Untersuchungen [2]. Bisher wurden neben dem Hauptalkaloid Peduncularin [2] die drei Nebenalkaloide Sorrellin [3], Hobartin [3] und Aristoserratin (**1**) [4] isoliert und ihre Strukturen aufgeklärt. Aus Nebenfraktionen konnten zwei weitere Basen isoliert werden, deren eine sich als identisch mit dem aus *A. serrata* W.R.B. OLIVER (aus Neuseeland) [5] gewonnenen Alkaloid Aristotelin (**2**) erwies (vgl. exper. Teil). Aristotelin wurde auch aus *A. chilensis* (MOL.) STUNTZ (aus Chile) isoliert [6]<sup>3)</sup>. Die Struktur der anderen Pflanzenbase, Tasmanin (**3**), konnte mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt werden, worüber nachfolgend berichtet wird.

<sup>1)</sup> 180. Mitt. s. [1].

<sup>2)</sup> Teil der geplanten Dissertation von R. K., Universität Zürich.

<sup>3)</sup> Die absolute Konfiguration von (+)-Aristotelin (**2**) aus *A. serrata* wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt [5]. (+)-Aristotelin aus *A. peduncularis* wurde mit demjenigen aus *A. serrata* identifiziert (inklusive CD-Spektren). Das aus *A. chilensis* isolierte Aristotelin ergab einen negativen spezifischen optischen Drehwert [6]; ob es sich dabei tatsächlich um den Antipoden zu (+)-**2** handelt, wurde unseres Wissens bisher nicht abgeklärt.

*Tasmanin* (**3**, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O, M = 310,  $[\alpha]_D^{20} = -132 \pm 7$  ( $c = 0,453$ , Chloroform) besitzt als Chromophor ein 3,3-disubstituiertes Indolin-2-on, was aus UV-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR.- und Massen-Spektren hervorgeht; bestätigt wird dieser Befund durch Vergleich mit Literaturwerten (UV.: [7] [8], <sup>13</sup>C-NMR.: [9] [10], vgl. exper. Teil). Damit in Übereinstimmung steht auch, dass **3** in Gegenwart von CH<sub>3</sub>OD/CH<sub>3</sub>ONa keinen D-Einbau am C-Gerüst erleidet (MS.-Evidenz). Das IR.-Spektrum bestätigt das Vorliegen eines (N-H)- $\gamma$ -Lactams (Carbonyl-Streckschwingung bei 1706, N, H-Streckschwingung bei 3441 cm<sup>-1</sup>). Im Massen-Spektrum deutet der Fragmentionen-Pik bei  $m/z$  174 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O) darauf hin, dass N<sub>b</sub> nicht mehr als drei Bindungen vom (Indolin-2-on)-Chromophor entfernt ist, was biogenetisch plausibel ist (Tryptamin = 2-(3'-Indolyl)äthylamin).

Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum erkennt man die Signale von drei ungekoppelten C-Methylgruppen (1,20, 1,15 und 0,88 ppm). Die Signale der restlichen aliphatischen Protonen sind durch ein kompliziertes Kopplungsmuster untereinander verbunden, das mit Hilfe von Entkopplungsexperimenten aufgeschlüsselt wurde (vgl. *Tabelle*). Aus dem <sup>13</sup>C-'off-resonance'-Spektrum ist ersichtlich, dass der aliphatische Teil der Molekel (C(3) des Indolinons inklusiv) neben den drei erwähnten Methylgruppen vier Methylen- und drei Methingruppen sowie drei quaternäre C-Atome und eine N, H-Gruppe enthält. Es gibt nur eine Struktur, nämlich **3**, die mit den erwähnten Daten und mit dem massenspektrometrischen Verhalten von *Tasmanin* (vgl. *Schema 1*) im Einklang steht. Insbesondere lassen sich damit auch alle chemischen Verschiebungen und H, H-Kopplungen in den NMR.-Spektren von **3** erklären: *a*) Alle geminalen Kopplungen liegen im normalen Bereich (-13,0 bis -14,3 Hz), was vereinbar ist mit der Struktur **3**, in der keine Methylengruppe polare Substituenten trägt oder in Nachbarschaft zu einem  $\pi$ -System steht. In der Molekel sind auch keine starken Ringspannungen vorhanden; *b*) Die Protonen an C(10) (geminale Kopplungskonstante -14,3 Hz) stehen vicinal zu H-C(11); die Kopplungskonstante zwischen H(*endo*)-C(10) und H-C(11) ist wegen des dihedralen Winkels von *ca.* 100° kleiner als 1 Hz (für H(*exo*)-C(10) beträgt die vicinale Kopplungskonstante 6,5 Hz, der dihedrale Winkel *ca.* 10°).

Die Konfiguration am Spiro-C-Atom C(3) lässt sich aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrums eindeutig zuordnen: *a*) Der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe bewirkt eine Tieffeldverschiebung bei verschiedenen Protonen: H-C(16) ( $\delta = 2,56$  ppm) ist gegenüber H-C(14) ( $\delta = 1,31$  ppm) deutlich verschoben, ebenso H(*exo*)-C(10) ( $\delta = 2,55$  ppm) gegenüber H(*endo*)-C(10) ( $\delta = 1,77$  ppm); auch das Signal von H-C(11) (bei 3,77 ppm) liegt bei tieferem Feld als die Resonanzlinien vergleichbarer Protonen in anderen Verbindungen, beispielsweise in *Peduncularin*:  $\delta$ (H-C(6)) = 2,90 ppm [2], in *Sorellin* und *Hobartin*:  $\delta$ (H-C(1)) = 3,48 bzw. 3,49 ppm [3]; *b*) Wie am Modell zu erkennen ist, liegt H(*endo*)-C(18) ungefähr in der Ebene des Phenylkerns, und sollte deshalb eine Hochfeldverschiebung durch den Ringstromeffekt erfahren; H(*exo*)-C(18) hingegen steht deutlich über der Ebene des aromatischen  $\pi$ -Systems und demnach im Tieffeldbereich des Anisotropieeffektes. Tatsächlich liegt die Resonanzlinie von H(*endo*)-C(18) bei 3,00, diejenige des geminalen Kopplungspartners H(*exo*)-C(18) (Kopplungskonstante -13,0 Hz) bei 0,75 ppm. Im <sup>13</sup>C-'off resonance'-Spektrum wurde (im <sup>1</sup>H-Bereich) bei *ca.* -1 ppm eingestrahlt; das Signal von H(*endo*)-C(18) war demnach unge-

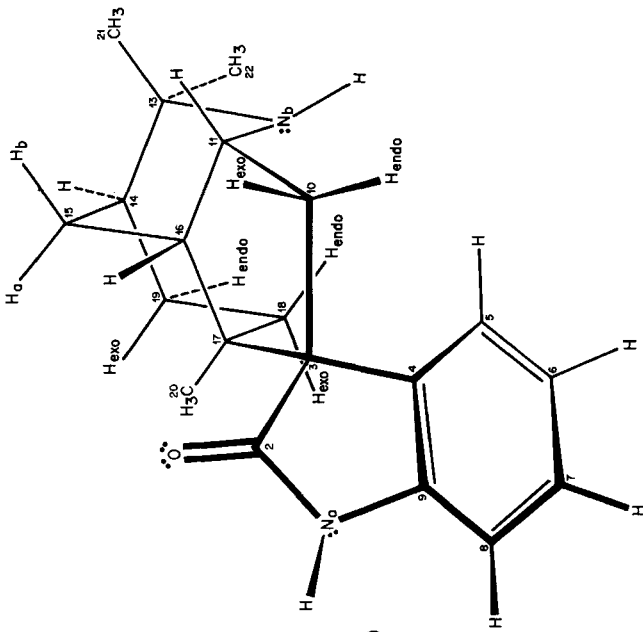


Tabelle. Gemessene chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten (in Hz) der gekoppelten aliphatischen Protonen im NMR.-Spektrum von Tasmanin (3)

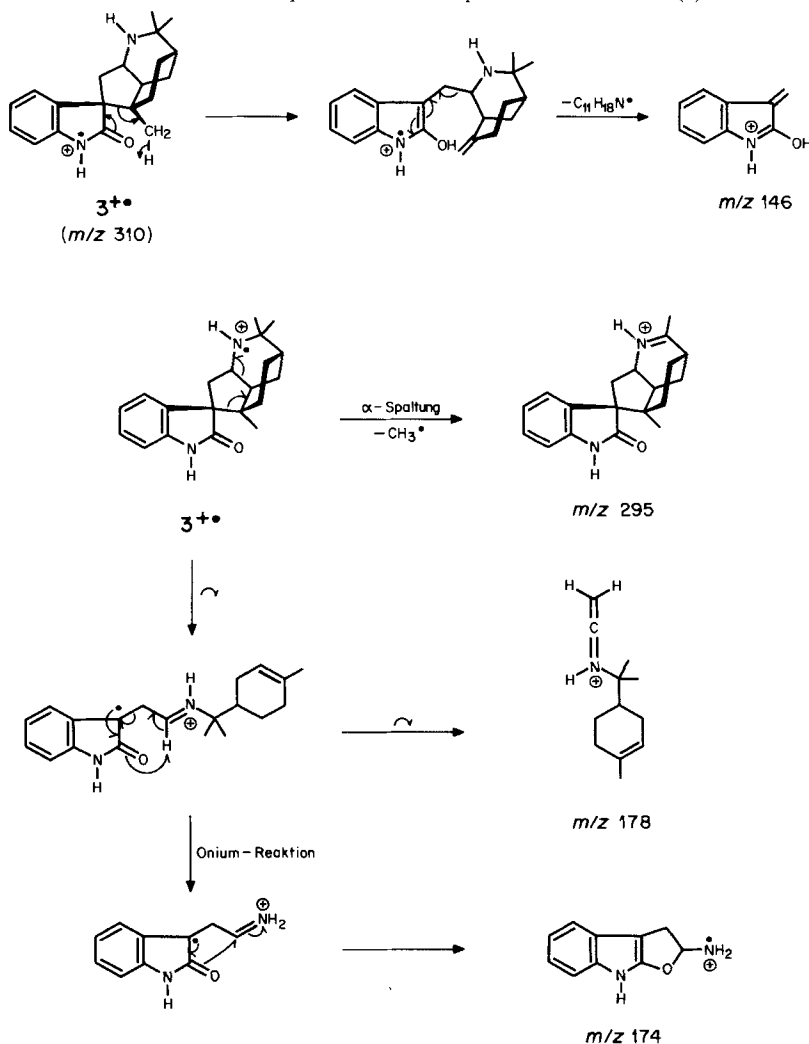
Protonen	Chem. Verschiebung	H(exo)-C(10)	H(endo)-C(10)	H-C(11)	H-C(16)	H <sub>B</sub> -C(15)	H <sub>A</sub> -C(15)	H(exo)-C(19)	H(endo)-C(19)	C(exo)-C(18)	C(endo)-C(18)
H(exo)-C(10)	2,55										
H(endo)-C(10)	1,77	14,3 <sup>a)</sup>									
H-C(11)	3,77	6,5 <sup>a)</sup>	< 1 <sup>a)</sup>								
H-C(16)	2,56		5,8 <sup>a)</sup>								
H <sub>B</sub> -C(15)	2,11			3,2 <sup>a)</sup>							
H <sub>A</sub> -C(15)	1,56			13,7 <sup>a)</sup>							
H-C(14)	1,31			< 2	2-3	2-3		4,5	2-3 <sup>a)</sup>	< 1	14,0 <sup>a)</sup>
H(exo)-C(19)	1,53							ca. 13,8 <sup>a)</sup>	ca. 13,8 <sup>a)</sup>	0,75	3,00
H(endo)-C(19)	1,94							ca. 13,8 <sup>a)</sup>	ca. 13,8 <sup>a)</sup>	0,75	3,00
H(exo)-C(18)	0,75							4,9 <sup>a)</sup>	< 2 <sup>a)</sup>		
H(endo)-C(18)	3,00							14,0 <sup>a)</sup>	5,6 <sup>a)</sup>		

<sup>a)</sup> Entkopplungsexperiment, vgl. exper. Teil.

fähr doppelt so weit von der Entkopplungsfrequenz entfernt wie dasjenige von H(*exo*)-C(18). Da die Reduktion der beobachteten  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungen in 'off resonance'-Spektren sich in erster Näherung umgekehrt proportional verhält wie der Abstand der Kopplungspartner vom Einstrahlungsort, wurde unter diesen Bedingungen die eine  $^1J(\text{C}, \text{H})$ -Kopplung von C(18) ( $\delta = 32,2$  ppm) ungefähr auf die Hälfte der anderen reduziert. Das Signal von H(*endo*)-C(18) enthält neben der geminalen noch eine antiperiplanare (vicinale) Kopplung ( $J = 14,0$  Hz) zu H(*exo*)-C(19) ( $\delta = 1,53$  ppm) und eine synclinale Kopplung ( $J = 5,6$  Hz) zu H(*endo*)-C(19) ( $\delta = 1,94$  ppm).

Damit ist die Konfiguration am Spiro-C-Atom C(3) eindeutig festgelegt (ebenso auch die relative Konfiguration von Tasmanin im Sinne von **3**), denn beim C(3)-

Schema 1. Die Hauptionen im Massenspektrum von Tasmanin (**3**)



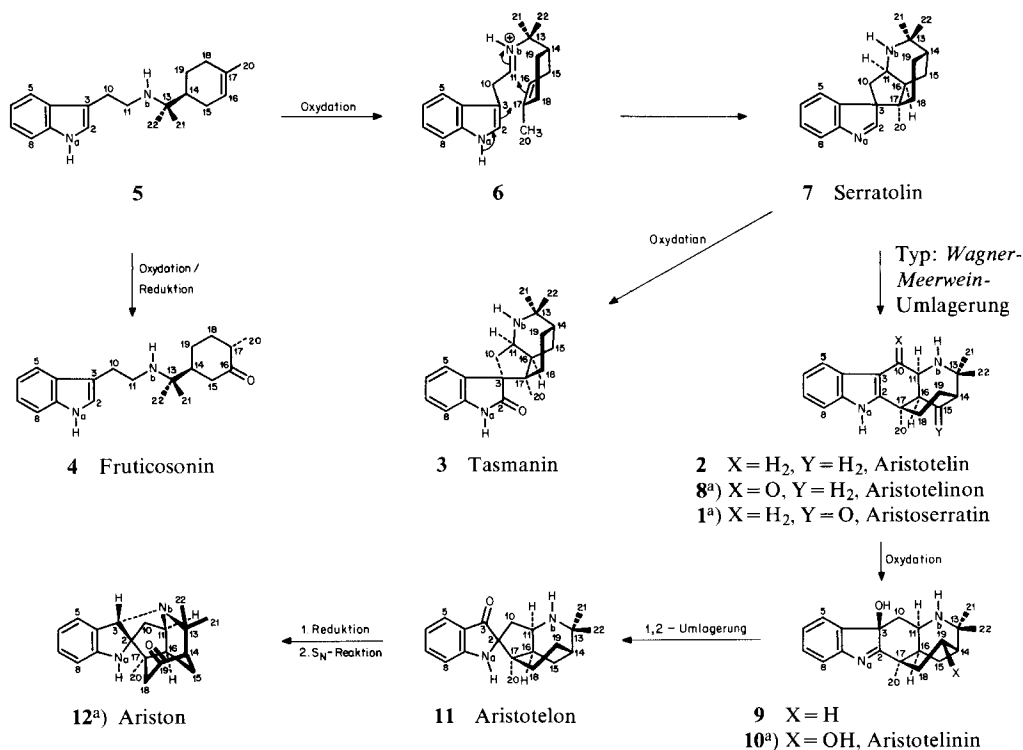
Epimeren würden die beiden Protonen an C(18) zwar neben der Carbonylgruppe, aber beide im Tieffeldbereich des Anisotropieeffekts liegen, was keinesfalls die gefundenen Verschiebungen bewirken kann.

Erwähnt sei, dass bei der Zugabe von D<sub>2</sub>O (H/D-Austausch) der Ringstromeffekt des Phenylkerns auf die Protonen an C(18) durch Solvataion (und Änderung der Geometrie) etwas verringert wird, wodurch sich die beiden Signale deutlich verschieben (vgl. exper. Teil).

Die massenspektrometrischen Fragmentierungen von **3** werden hauptsächlich von N<sub>b</sub> gesteuert (*m/z* 295, 178, 174); der (Indolin-2-on)-Teil ist durch das charakteristische Fragment-Ion *m/z* 146 [11] vertreten (vgl. *Schema 1*).

Wie alle anderen bisher aus *Aristolotelia*-Arten isolierten Alkaloide enthält Tasmanin eine Tryptamin- und eine cyclische Monoterpen-Einheit; eine noch engere strukturelle Verwandtschaft verbindet es mit den aus *A. serrata* [4] [5] [12] und *A. chilensis* [6] [13] [14] erhaltenen Basen mit doppelter Substitution am Indolteil, sowie mit Fruticosonin (**4**), welches in *A. fruticososa* HOOK. F. gefunden wurde [15]. Wir vermuten, dass diese Pflanzenbasen auf einem einheitlichen Biogeneseweg entstehen, an dessen Anfang ein einfaches, *N*-substituiertes Tryptamin-Derivat **5** steht, welches durch Oxydation zum Immonium-Derivat **6** und Cyclisierung zu

Schema 2. Biogenesevorschlag für *Aristolotelia*-Alkaloide



<sup>a</sup>) Alkaloide mit zusätzlich oxydierten Zentren.

den 3,3-disubstituierten Indol-Derivaten führt, aus denen durch Umlagerungen die 2,3- und schliesslich die 2,2-disubstituierten Indolalkaloide entstehen (vgl. *Schema 2*). Der vorgeschlagene Biogeneseweg wurde bisher nicht durch Experimente gesichert<sup>4)</sup>.

Zentraler Schritt des vorgeschlagenen Biogeneseschemas ist die Cyclisierung der Immonium-Zwischenstufe **6** zu Serratolin (**7**) [12]. Über diesen Schritt wären *in vitro* nicht nur **7** und Tasmanin (**3**), sondern auch die umgelagerten Alkaloide wie **2**, **9** und **11** zugänglich<sup>5)</sup>. Cyclisierungsreaktionen von Indol-Derivaten zu Spiroverbindungen sind bekannt (vgl. [17]), ebenso wie die Umwandlungen von im Pyrrolteil doppelt substituierten Indolen aus Synthesebeispielen an anderen Indolalkaloiden.

Wir danken Frau Dr. A. Lorenzi und Herrn N. Bild für Massenspektren, den Herren Dres. W. Schwotzer, T. Jenny und H. Egli für NMR.-Spektren, sowie Herrn H. Frohofer und Mitarbeiterinnen für IR.-Spektren und polarimetrische Messungen. Ferner danken wir dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [3]. Das UV.-Spektrum von **6** wurde auf einem Beckman-Acta-III-Spectrophotometer gemessen. – CD.-Spektren auf einem Roussel-Jouan-Dichrographen, Modell 185; Angaben in nm ( $\Delta\epsilon$ ). – NMR.-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  auf Varian XL 100 ( $^1\text{H-NMR}$ . bei 100 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ . bei 25,2 MHz), Varian XL 200 ( $^1\text{H-NMR}$ . bei 200 MHz) und Bruker HXS 360 ( $^1\text{H-NMR}$ . bei 360 MHz); die Angaben in [ ] betreffen die im unentkoppelten Spektrum überdeckten oder nicht aufgelösten Linienmuster; Referenz:  $\delta(\text{TMS})=0$  ppm, falls nicht anders angegeben. Bezifferung der H- und C-Atome nach *Schema 2*. – Die hochaufgelösten MS.-Pike von **3** wurden mit dem Peak-matching-Verfahren auf Varian MAT 711 gemessen; die Intensitäten stammen aus niederaufgelösten Spektren vom gleichen Gerät; für MS. von **2** gilt [3].

1. *Isolierung und Reinigung.* Vgl. [3]. Tasmanin (**3**) kristallisierte bei der Isolierung von Peduncularin [2] teilweise spontan aus. Für **3** wurde ein Alkaloidgehalt von  $5 \cdot 10^{-5}\%$  (bezogen auf die trockene Droge) ermittelt; der entsprechende Gehalt an Aristotelin (**2**) wurde mittels analytischer HPLC. abgeschätzt (es wurde nur die zur Identifizierung nötige Menge in reiner Form isoliert); er beträgt  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Das Hauptalkaloid Peduncularin [2] ist in etwa zehnfacher Konzentration (*ca.*  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ ) enthalten. Reaktion von **3** mit dem Cer(IV)sulfat-Reagens: orange-rosa. Relative Retentionszeiten ( $t_R$ ), verglichen mit Peduncularin ( $t_R=1$ ); in der HPLC. für **3**: 2,8 und für **2**: 1,5 (Eluierungsmittel Chloroform/Methanol/25proz. Ammoniak 97:3:0,5) bzw. **3**: 1,3 und **2**: 1,1 (Heptan/Äther/Methanol/25proz. Ammoniak 80:20:3:0,1).

2. *Tasmanin* (= 2,2,7-Trimethyl-3-azabicyclo[5.2.2.0<sup>4,8</sup>]undecan-6-spiro-3'-indolin-2'-on; **3**). Smp. 250° (Sublimation ab *ca.* 220°, farblose Kristalle),  $[\alpha]_D^{20} = -132 \pm 7^\circ$  ( $c=0,453$ , Chloroform). – UV.: max. 213 (4,42), 255 (3,80), 286 (3,22); min. 234 (3,60), 279 (3,20); Inflexionen 250 (3,77), 262 (3,74), 291 (3,17). Zum Vergleich UV. von 3-Methylindolin-2-on [8]: 207 (4,44), 249 (3,94); Schulter 278 (3,16). UV. eines 3,3-disubstituierten Indolin-2-ons [7]: 253 (3,89). – CD. ( $c=0,0318$ , Äthanol): 210 (–11,5), 218 (0), 230 (+11,8), 243 (0), 256 (–10,0), 274 (–2,3), 288 (–3,2), 308 (0). – IR.: 3441, 3200 (br.), 2964 und 2935 (C–H), 1706 (C=O), 1623, 1474, 1384, 1333, 1104. –  $^1\text{H-NMR}$ . (360 MHz, Referenz:

4) Ein davon etwas abweichendes Biogeneseschema für *Aristolitia*-Alkaloide ist bereits 1979 veröffentlicht worden [16].

5) Das Immonium-Derivat **6** sollte sich auch durch Reaktion von 2(3-Indolyl)acetaldehyd [18] mit 8-Amino-*p*-menthen [19] herstellen lassen, wobei man allerdings wegen der Empfindlichkeit des Aldehyds gegenüber Säuren und Basen [18] in der Wahl des Milieus auf gepufferte, neutrale Medien beschränkt bleibt. Versuche in dieser Richtung werden zur Zeit unternommen<sup>2)</sup>.

$\delta(\text{CHCl}_3) = 7,26$ ; H/D-Austausch ( $\text{D}_2\text{O}$ ) bei 100 MHz): 8,21 (br. s, 1H, H-N<sub>a</sub>, verschwindet bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ ); 7,38 ( $d \times d[\times d]$ ,  $J = 7,5$  und  $1,5$  [ $< 1$ ], 1H, H-C(5)); 7,16 ( $t \times d$ ,  $J = 7,7$  und  $1,5$ , 1H, H-C(7)); 6,98 ( $d \times d \times d$ ,  $J = 7,7$ ,  $7,5$  und  $1,5$ , 1H, H-C(6)); 6,84 ( $d \times d[\times d]$ ,  $J = 7,7$  und  $1,5$  [ $< 1$ ], 1H, H-C(8)); 3,77 ( $d \times d[\times d]$ ,  $J = 6,5$  und  $5,8$  [ $< 1$ ], 1H, H-C(11)); 3,00 ( $d \times d \times d$ ,  $J = 14,0$ , 13,0 und 5,6, 1H, H(endo)-C(18), wird bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  nach 2,94 verschoben); 2,56 ( $[d \times d \times d \times d]$ ,  $J = 5,8$ , 3,2, 2-3 und  $< 2$ , 1H, H-C(16)); 2,55 ( $d \times d$ ,  $J = 14,3$  und 6,5, 1H, H(exo)-C(10)); 2,11 ( $d \times d \times d[\times d]$ ,  $J = 13,7$ , 3,2 und 2-3 [1-2], 1H, H<sub>b</sub>-C(15)); 1,94 ( $d \times d[\times d \times d \times d]$ ,  $J = ca. 13,8$  und 5,6 [2-3,  $< 2$ , 1-2], 1H, H(endo)-C(19)); 1,77 ( $d[\times d]$ ,  $J = 14,3$  [ $< 1$ ], 1H, H(endo)-C(10)); 1,56 ( $d[\times d \times d]$ ,  $J = 13,7$  [2-3, 2-3], 1H, H<sub>a</sub>-C(15)); 1,53 ( $d \times d \times d \times d$ ,  $J = 14,0$ , ca. 13,8, 4,9 und 4,5, 1H, H(exo)-C(19)); 1,31 ( $[d \times d \times d \times d \times d \times d]$ ,  $J = 4,5$ , 2-3, 2-3, 2-3,  $< 2$ ,  $< 1$ ], 1H, H-C(14)); ca. 1,25 (br. s, 1H, H-N<sub>b</sub>, verschwindet bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ ); 1,20 und 1,15 (2 s, je 3 H, 3 H-C(21) und 3 H-C(22)); 0,88 (s, 3 H, 3 H-C(20)); 0,75 ( $d \times d[\times d \times d]$ ,  $J = 13,0$ , 4,9 [ $< 2$ ,  $< 1$ ], 1H, H(exo)-C(18), wird bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  nach 0,79 verschoben). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung: 3,77  $\rightarrow$  2,56 (Veränderung), 2,55 ( $d$ ,  $J = 14,3$ ) und 1,77 (leichte Verschärfung); 3,00  $\rightarrow$  1,94 (Veränderung), 1,53 (starke Veränderung) und 0,75 ( $[d \times d \times d]$ ,  $J = 4,9$ ,  $< 2$ ,  $< 1$ ); 2,55 (+2,56)  $\rightarrow$  3,77 ( $[d]$ ,  $J < 1$ ), 2,11 (Änderung der Feinstruktur), 1,77 ( $[d]$ ,  $J < 1$ ) und 1,56 (Änderung der Feinstruktur); 2,11  $\rightarrow$  2,56 und 1,94 (Änderung der Feinstruktur), 1,56 (starke Veränderung) und 1,31 (Verschärfung); 1,94  $\rightarrow$  3,00 ( $d \times d$ ,  $J = 14,0$  und 13,0), 2,11 (Verschärfung), 1,53 (starke Veränderung), 1,31 (Verschärfung) und 0,75 (Verschärfung); 1,77  $\rightarrow$  3,77 (leichte Verschärfung) und 2,55 (starke Veränderung); 0,75  $\rightarrow$  3,00 ( $d \times d$ ,  $J = 14,0$  und 5,6), 1,94 und 1,53 (Änderung der Feinstruktur) und 1,31 (leichte Verschärfung). - <sup>13</sup>C-NMR. (rauschentkoppelt, die Multiplizitäten wurden mit einem 'off-resonance'-Spektrum (Einstrahlungsort: -1 ppm) ermittelt): 184,6 (s, C(2)); 141,5 (s, C(9)); 131,4 (s, C(4)); 127,3 (d, C(5)); 126,1 (d, C(7)); 121,2 (d, C(6)); 109,0 (d, C(8)); 62,7 (s, C(13)); 53,7 (s, C(3)); 53,4 (d, C(11)); 48,0 (s, C(17)); 44,1 (t, C(10)); 41,3 (d, C(14)); 36,0 (d, C(16)); 32,2 ( $d \times d$ , vgl. theoret. Teil, C(18)); 30,4 (qa, C(22)); 27,6 (qa, C(21)); 25,9 und 23,8 (2 t, C(15) und C(19)); 19,7 (qa, C(20)). Zum Vergleich <sup>13</sup>C-NMR.-Daten der Aromatanteile von Alkaloiden mit Indolin-2-on-Chromophor: *Gelsemin* [9] 140,7 (s, C(7a')); 131,9 (s, C(3a')); 127,9 (d, C(4')) und C(6'); 121,6 (d, C(5')); 109,1 (d, C(7')); *Isorhynchophyllin* [10] 140,7 (s, C(7a')); 134,2 (s, C(3a')); 127,4 (d, C(6')); 125,2 (d, C(4')); 122,1 (d, C(5')); 109,6 (d, C(7')). - MS.: 310 ( $M^+$ , 16, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O), 295 (100, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O), 267 (7), 178 (9, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N), 174 (28, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O), 173 (15), 165 (6), 164 (7), 158 (6), 150 (7), 146 (12, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO), 145 (8), 133 (9), 132 (6), 130 (8), 128 (6), 122 (6), 121 (5), 117 (5), 108 (8), 105 (6), 93 (8), 91 (8), 84 (15, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N), 81 (10), 79 (5), 77 (6), 71 (12), 70 (16), 69 (6), 58 (17).

3. *Aristolelin* (= 3,5-Äthano-2,2,5-trimethyl-1,2,3,4,4a,5,11,11a-octahydro-pyrido[3,2-*b*]carbazol: 2). Smp. 160-162,5° (Lösungsmittelverlust bei 83-85°, farblose Kristalle);  $[\alpha]_D^{25} = +23 \pm 4^\circ$  ( $c = 1,840$ , Chloroform); vgl. Lit.  $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$  (Methanol) [5] bzw.  $[\alpha]_D^{25} = -23^\circ$  ( $c = 0,3$ , Chloroform) [6]. vgl. theor. Teil. - UV.: max. 228 (4,52), 283 (3,88); min. 247 (3,36); Schulter 289 (3,81). (Vgl. [5] [6]). - CD. ( $c = 0,0139$ , Äthanol): 229 (-5); vgl. CD. von *Aristolelin* aus *A. serrata* [5] ( $c = 0,0143$ , Äthanol): 229 (-10). - IR.: 3474 (N-H), 2957 und 2927 (C-H), 1574, 1464, 1383, 1296, 1008, 906. (Vgl. [5] [6]). - <sup>1</sup>H-NMR. (200 MHz): 7,78 (br. s, 1H, H-N<sub>a</sub>); 7,45 ( $d \times d$ ,  $J = 7,0$  und  $1,5$ , 1H, H-C(5)); 7,28 ( $d \times d$ ,  $J = 6,5$  und  $2,0$ , 1H, H-C(8)); 7,08 (m, 2H, H-C(6) und H-C(7)); 3,63 ( $d \times m$ ,  $J = 5$ , 1H, H-C(11)); 3,07 ( $d \times d$ ,  $J = 16$  und  $5$ , 1H, 1H-C(10)); 2,63 ( $d \times m$ ,  $J = 16$ , 1H, 1H-C(10)); 2,27 (m, 1H); 2,10-1,85 (m, 3H); 1,71-1,25 (m, 5H); 1,46 und 1,30 (2 s, je 3H, 3H-C(21) und 3H-C(22)); 1,08 (s, 3H, 3H-C(20)), (vgl. auch [5] [6]). - MS.: 295 (23), 294 (100,  $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>), 280 (22), 279 (97, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>), 238 (14), 237 (63, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N), 223 (13), 222 (35, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N), 212 (13), 211 (76, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N), 195 (11), 194 (28, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N), 183 (22, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N), 182 (31, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N), 181 (15, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N), 180 (25, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N), 168 (14, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N), 167 (24, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N), 157 (11, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N), 144 (19, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N), 143 (45, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N), 132 (12, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N), 130 (14, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N), 120 (10, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N), 117 (11, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N), 108 (11, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N), 70 (15), 58 (21). (Vgl. [6]).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Dätwyler, R. Ott-Longoni, E. Schöpp & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 64, 1959 (1981).
- [2] H.-P. Ros, R. Kyburz, N. W. Preston, R. T. Gallagher, I. R. C. Bick & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 62, 481 (1979).
- [3] R. Kyburz, E. Schöpp, I. R. C. Bick & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 62, 2539 (1979).
- [4] M. A. Hai, N. W. Preston, R. Kyburz, E. Schöpp, I. R. C. Bick & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 63, 2130 (1980).
- [5] B. F. Anderson, G. B. Robertson, H. P. Avey, W. F. Donovan, I. R. C. Bick, J. B. Bremner, A. J. T. Finney, N. W. Preston, R. T. Gallagher & G. B. Russell, *Chem. Commun.* 1975, 511.
- [6] D. S. Bhakuni, M. Silva, S. A. Matlin & P. G. Sammes, *Phytochemistry* 15, 574 (1976).
- [7] T. Oishi, M. Nagai & Y. Ban, *Tetrahedron Lett.* 1968, 491.
- [8] R. L. Hinman & C. P. Bauman, *J. Org. Chem.* 29, 2431 (1964).
- [9] E. Wenkert, C.-J. Chang, A. O. Clouse & D. W. Cochran, *Chem. Commun.* 1970, 961.
- [10] E. Wenkert, J. S. Bindra, C.-J. Chang, D. W. Cochran & F. M. Schell, *Acc. Chem. Res.* 7, 46 (1974).
- [11] M. Hesse, «Indolalkaloide» in «Progress in Mass Spectrometry», Verlag Chemie Weinheim, Vol. 1 (1974).
- [12] I. R. C. Bick, M. A. Hai, N. W. Preston & R. T. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* 1980, 545.
- [13] M. Bittner, M. Silva, E. M. Gopalakrishna, W. H. Watson, V. Zabel, S. A. Matlin & P. G. Sammes, *Chem. Commun.* 1978, 79.
- [14] V. Zabel, W. H. Watson, M. Bittner & M. Silva, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1980, 2842.
- [15] N. Chaichit, B. M. Gatehouse, I. R. C. Bick, M. A. Hai & N. W. Preston, *Chem. Commun.* 1979, 874.
- [16] I. R. C. Bick, M. A. Hai & N. W. Preston, *Heterocycles* 12, 1563 (1979).
- [17] S. Takano, K. Yuta, S. Hatakeyama & K. Ogasawara, *Tetrahedron Lett.* 1979, 369.
- [18] R. A. Gray, *Arch. Biochem. Biophys.* 81, 480 (1959).
- [19] A. Pancrazi, I. Kaboré & Q. Khuong-Huu, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1977, 162.