

## 91. Peduncularistin, Triabunnin und Aristolarin, drei neue Indolalkaloide aus *Aristolotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.

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

von Rolf Kyburz, Emanuel Schöpp und Manfred Hesse\*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(20.II.84)

---

Peduncularistine, Triabunnine and Aristolarine, Three New Indole Alkaloids from *Aristolotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.

### Summary

Peduncularistine (**1**), triabunnine (**2**) and aristolarine (**3**), three new indole alkaloids, have been isolated from *Aristolotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F.; the structure and absolute configuration of **1** were elucidated on the basis of spectroscopic data and confirmed by transformation of **1** into aristoserratine (**4**), a known alkaloid isolated from the same plant. The proposed structure **2** for the second alkaloid and its absolute configuration were established by spectroscopic means and by partial synthesis from **4**. The relative configuration of **3** was postulated on the basis of spectroscopic and biogenetic arguments.

---

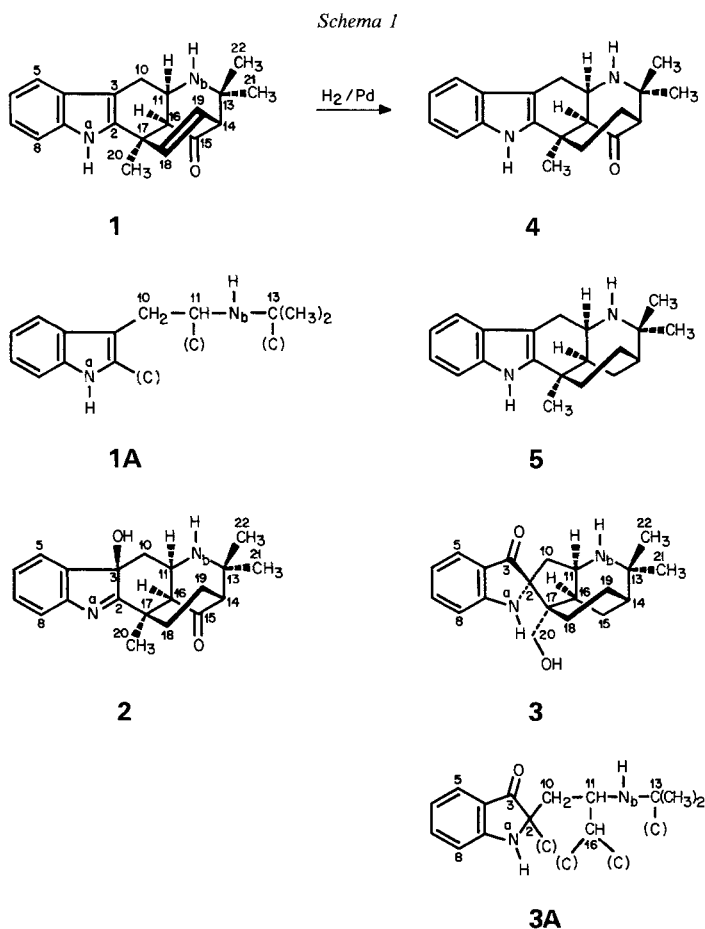
Aus Nebenfraktionen von der im tasmanischen Regenwald beheimateten Pflanze *Aristolotelia peduncularis* (LABILL.) HOOK. F. (Elaeocarpaceae) konnten drei weitere, bisher unbekannte Alkaloide isoliert werden, deren Strukturzuweisung Gegenstand dieser Arbeit ist. Aus der gleichen Pflanze wurden bisher das Hauptalkaloid Peduncularin [2], Sorellin [3], Hobartin [3], Aristoserratin (**4**) [4], Tasmanin [5] und Aristotelin (**5**) [5] isoliert und strukturell aufgeklärt (Peduncularin und Aristotelin konnten auch aus anderen Vertretern der Gattung *Aristolotelia* isoliert werden [6] [7]). Die für die drei neuen Alkaloide Peduncularistin (**1**), Triabunnin (**2**) und Aristolarin (**3**) vorgeschlagenen Strukturen lassen sich gut in das in [5] angegebene Biogenese-Schema einordnen<sup>3)</sup>; sie sind eng verwandt mit den anderen Basen aus *Aristolotelia*-Arten, die eine doppelte Substitution am Indolteil aufweisen.

1. *Peduncularistin* (**1**; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O, M = 306) ist aufgrund der UV-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren ein 2,3-disubstituiertes Indolderivat. Aus IR- und NMR-Spektren geht ferner hervor, dass **1** eine Carbonylgruppe und eine 1,2-disubstituierte

<sup>1)</sup> 190. Mitt. s. [1].

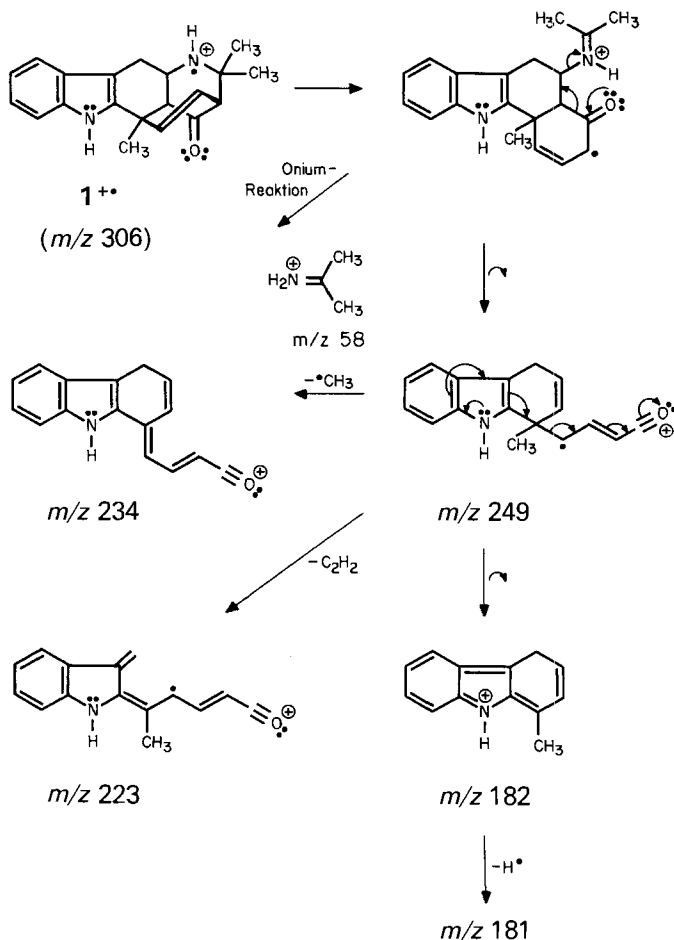
<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von R.K., Universität Zürich 1984.

<sup>3)</sup> Die im Text und in den Formeln angegebenen Atom-Nummern basieren auf dem in [5] vorgeschlagenen biogenetischen Numerierungssystem; die systematischen Bezeichnungen sind im *Exper. Teil* aufgeführt.



C,C-Doppelbindung (mit *(Z)*-Konfiguration) enthält; das UV-Spektrum entspricht demjenigen eines reinen Indol-Chromophors. Die erwähnten funktionellen Gruppen sind deshalb nicht konjugativ miteinander verbunden. Ein Substituent der isolierten Doppelbindung ist die Methingruppe H–C(14) (im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 2,65 ppm), deren Kopplungskonstante  $^3J(\text{H,H})$  zu H–C(19) (bei 5,64 ppm) 6,1 Hz beträgt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält ferner die Signale von drei ungekoppelten C-Methylgruppen (bei 1,44, 1,25 und 1,03 ppm). Eine Struktursequenz **1A** lässt sich aufgrund folgender Argumente nachweisen: Die Partialstruktur 3-Indolyl-C(10)–C(11)–N<sub>6</sub> ergibt sich aus dem Vergleich mit den Spektren ( $^1\text{H-NMR}$ , MS) der anderen Alkaloide aus *A. peduncularis*, die alle diese Gruppierung auch enthalten. Die unmittelbare Nachbarschaft von N<sub>6</sub> und C(13) mit den beiden Methylgruppen CH<sub>3</sub>(21) und CH<sub>3</sub>(22) lässt sich im MS anhand des Piks bei *m/z* 58 beweisen; das entsprechende Fragment-Ion entsteht durch eine  $\alpha$ -Spaltung mit nachfolgender Onium-Reaktion aus dem an N<sub>6</sub> ionisierten Molekül-Ion (vgl. [5]). Die Kopplungskonstante zwischen H–C(11) und H–C(16) beträgt 2,8 Hz, was auf eine Nachbarschaft dieser Methingruppen hinweist; vorläufig

Schema 2. Die Haupt-Ionen im Massenspektrum von Peduncularistin (1)



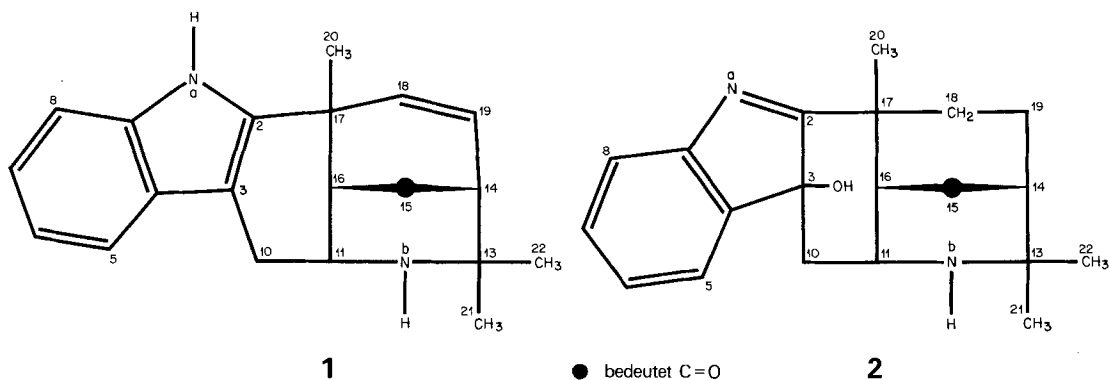
wurde aber diese Hypothese als noch nicht gesichert betrachtet: Mit Hilfe von 'congen', einem Programm zur Aufklärung chemischer Strukturen<sup>4)</sup>, wurden aus den Partialstrukturen 1A, H-C(16), HC(18)=HC(19)-HC(14), O=C(15) und H<sub>3</sub>C(20)-C(17) (nach Ausschluss der trivialen Fehlstrukturen) lediglich acht Lösungen erhalten, von denen nur 1 mit dem Kopplungsmuster im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Einklang steht. Zugleich lässt sich 1 in das für *Aristolotelia*-Alkaloide vorgeschlagene Biogenese-Schema [5] einordnen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist mit der Struktur 1 vollständig erklärbar.

Die vicinale Kopplungskonstante von 2,8 Hz zwischen H-C(11) und H-C(16) steht mit dem dihedralen Winkel von ca. 60° in Übereinstimmung. Durch zwei «W-Kopplungen» ist H-C(16) mit H-C(18) (<sup>4</sup>J(H,H) = 1,2 Hz) und mit H-C(14) (<sup>4</sup>J(H,H) = 1,4 Hz, über die Carbonylgruppe) verbunden. Die allylische Kopplungskonstante (<sup>4</sup>J(H,H)) zwischen H-C(14) und H-C(18) beträgt aufgrund des Torsionswinkels von ca. 120° zwischen dem π-Orbital der Doppelbindung C(18)=C(19) und H-C(14) höchstens ca. 1,5 Hz [8]; in den gemessenen Spektren wurde diese Kopplung nicht aufgelöst (vgl. *Exper. Teil*).

<sup>4)</sup> Version VI des von der *Dendral Group* (Standard University) entwickelten Strukturaufklärungsprogramms.

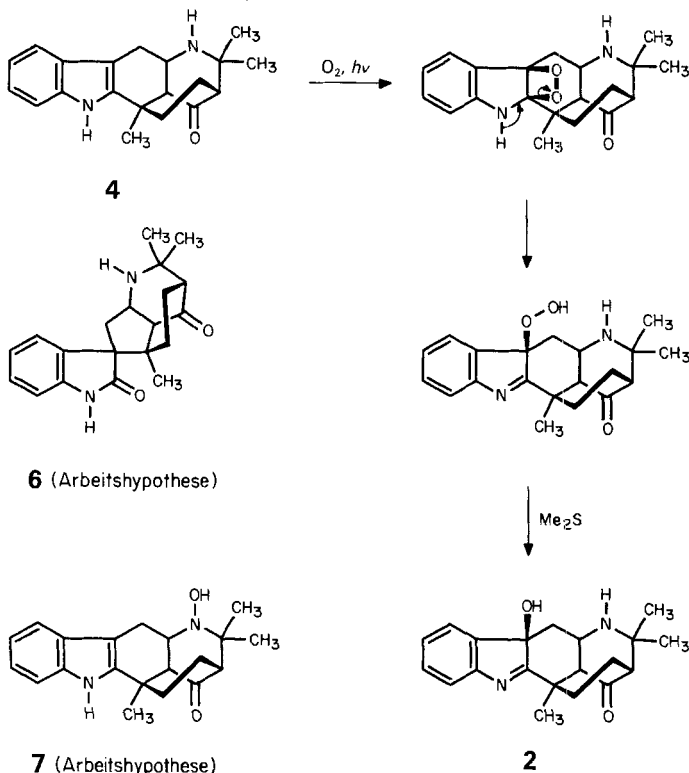
Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** steht mit der postulierten Struktur in Übereinstimmung und das Fragmentierungsverhalten im MS gleicht demjenigen ähnlicher Alkaloide aus *A. peduncularis*, bei welchen von  $\text{N}_b$  gesteuerte Fragmentierungen dominieren, vgl. *Schema 2*.

Aufgrund der NMR-Argumente kann die relative Konfiguration **1** für Peduncularistin als gesichert gelten; **1** stellt auch die absolute Konfiguration dar, wofür folgendes spricht: Aristotelin (**5**) mit bekannter absoluter Konfiguration [6] ergibt im CD-Spektrum bei 229 nm einen negativen Cotton-Effekt, welcher vom Indol-Chromophor verursacht wird [9]. Im Spektrum von **1** hat dieser Effekt das gleiche Vorzeichen [5], weshalb auf die gleiche absolute Konfiguration geschlossen werden kann. Der Übergang der Carbonylgruppe (im CD-Spektrum von **4** (= 15-Oxo-aristotelin) bei 302 nm [4]) wird bei **1** nicht beobachtet, doch kann der Rest des CD-Spektrums von **1** folgendermassen gedeutet werden: bei 283 nm wird ein Cotton-Effekt beobachtet, der ebenfalls auf das Indolsystem zurückzuführen ist [9]. Bei **4** erscheint dieses Maximum bei 278 nm und trägt dasselbe Vorzeichen wie bei **1** [4], was mit dem Befund übereinstimmt, dass **4**, **1** und **5** bezogen auf den Indol-Chromophor die gleiche absolute Konfiguration haben. Das Tal bei 291 nm wird vom  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Keton  $\text{C}(18)=\text{C}(19)-\text{C}(14)-\text{C}(15)=\text{O}$  verursacht, dessen Gerüst in der unten angedeuteten Art angeordnet ist. Für eine solche Gruppierung kann im Bereich von ca. 290–300 nm ein negativer Cotton-Effekt erwartet werden [10].



Durch Hydrierung konnte aus **1** ein Produkt erhalten werden, welches nach HPLC, CD und MS identisch ist mit Aristoserratin (**4**), wodurch die absolute Konfiguration von Peduncularistin zusätzlich bestätigt wird.

**2. Triabummin (2; C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, M = 324; *Schema 1*)** besitzt einen 3H-Indol-Chromophor (= Indolenin, vgl. UV-Spektren im *Exper. Teil*, [11] [12]). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmt mit diesem Befund überein: Der Aromatenbereich enthält die Signale der vier Protonen des Indolteils. Chemische und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Argumente deuten auf eine Substitution in Stellung 2 (ein Signal für H–C(2) fehlt) und doppelte Substitution in Stellung 3 des Indolteils hin. Biogenetische Überlegungen lassen ein 3-Hydroxy-3H-indol-Derivat (= 3-Hydroxyindolenin) vermuten. Die gemessenen spektroskopischen Daten führten zum Strukturvorschlag **2** (vgl. auch *Exper. Teil*).

Schema 3. Die photochemische Oxidation von **4** zu **2**

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich die Struktursequenz  $\text{C}(3)\text{-H}_2\text{C}(10)\text{-HC}(11)\text{-N}_b$  nachweisen: Das Signal von  $\text{H-C}(11)$  ist leicht erkenntlich aufgrund seiner chemischen Verschiebung von 3,75 ppm; dieses Proton ist gekoppelt mit den  $2\text{H-C}(10)$  (2,64 und 1,57 ppm,  $^3J(\text{H,H}) = 2,7$  bzw. 3,2 Hz), die untereinander über eine geminale Kopplung ( $^2J(\text{H,H}) = -14,9$  Hz) verbunden sind. Dass diese Protonen nicht weiter gekoppelt sind, bestätigt die Vermutung, dass  $\text{C}(3)$  quartär ist. Bei 1,48, 1,39 und 1,22 ppm befinden sich die Resonanzlinien von 3 ungekoppelten  $\text{CH}_3$ -Gruppen; 2 davon stehen als geminale  $\text{C-Dimethyl}$ -funktion neben  $\text{H-N}_b$ , was im MS durch den Pik bei  $m/z$  58 nachgewiesen werden kann. Eine dritte vicinale Kopplung ( $^3J(\text{H,H}) = 2,9$  Hz) verbindet  $\text{H-C}(11)$  mit  $\text{H-C}(16)$  (2,07 ppm), welches seinerseits nur über Kopplungskonstanten von 1,5 Hz und weniger mit weiteren Protonen koppelt. Eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe neben  $\text{H-C}(16)$  kann deshalb ausgeschlossen werden; dies legt den Schluss nahe, dass **2** wie **4** in Stellung 15 eine Carbonylfunktion enthält.

Mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Daten lässt sich im speziellen auch die Konfiguration an  $\text{C}(3)$  im Sinne einer  $\beta$ -ständigen  $\text{OH}$ -Gruppe fixieren: Bei  $\beta$ -Konfiguration betragen die dihedralen Winkel zwischen dem Bindungorbital von  $\text{H-C}(11)$  und denjenigen der  $2\text{H-C}(10)$  je ca.  $60^\circ$ , was mit den gemessenen Werten für  $^3J(\text{H,H})$  von 3,2 und 2,7 Hz in Übereinstimmung steht. Mit einer  $\alpha$ - $\text{OH}$ -Gruppe an  $\text{C}(3)$  hingegen würden die entsprechenden dihedralen Winkel ca.  $100$  und  $20^\circ$  betragen.

Die oxidative Umwandlung von Indolderivaten zu 3-Hydroxy-3*H*-indolen ist in der Literatur beschrieben [12] [13]. Entsprechend [12] konnte aus Aristoserratin (**4**) durch photochemische Oxidation ein Produkt (vgl. Schema 3) erhalten werden, das nach HPLC, CD- und MS identisch ist mit **2**. Dadurch wird die absolute Konfiguration von Triabunnin im Sinne von **2** fixiert. Die Strukturen der weiteren Oxidationsprodukte **6** und **7** sind Arbeitshypothesen (UV-, MS-Hinweise) und wurden nicht weiter abgesichert (vgl. *Exper. Teil*).

3. *Aristolarin* (**3**;  $C_{20}H_{26}N_2O_2$ ,  $M = 326$ ; *Schema 1*) ist als einziges der bisher isolierten Alkaloide aus *A. peduncularis* deutlich gelb gefärbt; das UV-Spektrum enthält ein breites Maximum bei 403 nm ( $\log \epsilon = 3,33$ ). Durch Vergleich mit Literaturspektren ([14], vgl. *Exper. Teil*) kann ein Indolin-3-on-Chromophor (IR: 1665, 1619  $cm^{-1}$ ) als gesichert gelten<sup>5</sup>). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält die erwarteten Signale von 4 Protonen in der aromatischen Region (bei 7,52, 7,40, 6,79 und 6,71 ppm) und ein breites  $s$  bei 6,56 ppm, das H-N<sub>a</sub> entspricht. Im MS ist der Indolin-3-on-Teil durch das Fragment-Ion  $m/z$  146 vertreten. Aufgrund folgender Argumente lässt sich die Partialstruktur **3A** nachweisen: Die Fragment-Ionen  $m/z$  174 ( $C_{10}H_{10}N_2O$ ) und 173 ( $C_{10}H_9N_2O$ ) bestätigen das Vorliegen der (umgelagerten) Tryptamin-Einheit (vgl. *Schema 4*), folglich darf N<sub>b</sub> nicht weiter als drei Bindungen vom Indolin-3-on-Chromophor entfernt sein. An seiner chemischen Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta = 3,80$  ppm) erkennt man H-C(11) neben N<sub>b</sub>, welches mit 2H-C(10) gekoppelt ist (<sup>3</sup> $J(H,H) = 4,8$  und  $< 1$  Hz). Die Signale von 2H-C(10) (<sup>2</sup> $J(H,H) = -14,2$  Hz) sind nicht weiter aufgespalten. (Bei einem monosubstituierten Indolin-3-on-Chromophor müsste aber mindestens eines der 2H-C(10) eine messbare Kopplung mit H-C(2) aufweisen.) Daraus folgt, dass C(2) quartär ist. H-C(11) koppelt mit einem weiteren Methinproton (H-C(16));  $\delta = 2,62$  ppm, <sup>3</sup> $J(H,H) = 4,4$  Hz).

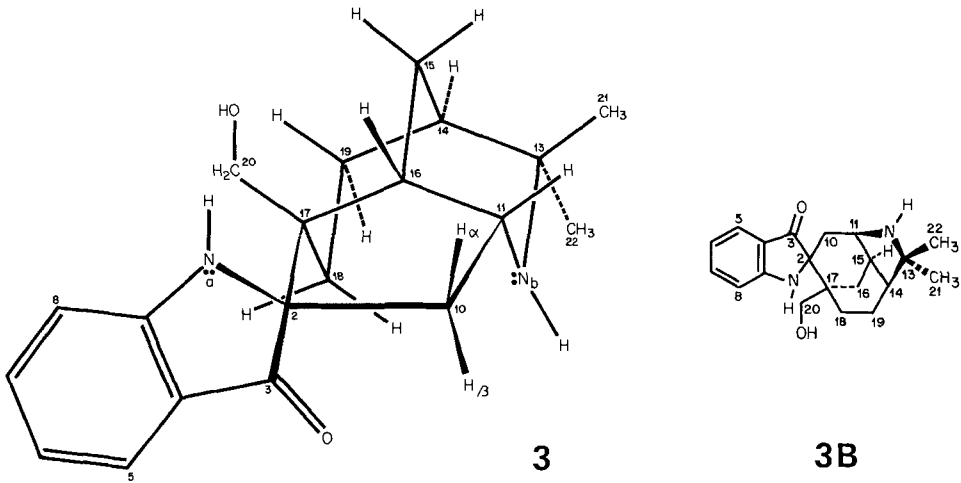
Die in den meisten anderen *Aristolelia*-Alkaloiden auftretende dritte (ungekoppelte) CH<sub>3</sub>-Gruppe ist in **3** funktionalisiert: Ihr entspricht hier das Strukturelement HO-H<sub>2</sub>C(20)-C(17) (IR: 3340  $cm^{-1}$ ), welches im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz) durch ein (nicht weiter aufgespaltenes) *AB*-System (3,52 und 3,38 ppm, <sup>2</sup> $J(H,H) = -11,9$  Hz) vertreten ist. Die gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen wegen Signalüberlappungen eine weitergehende Interpretation nicht zu; sie enthalten nur zwei CH<sub>3</sub>-Signale. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden 14 Signale von protonierten C-Atomen gemessen<sup>6</sup>), folglich sind in der Molekel ausser den 2 bereits erwähnten Strukturelementen drei weitere CH<sub>2</sub>- und eine CH-Gruppe enthalten.

Mit Hilfe des Strukturaufklärungsprogramms 'congen'<sup>7a</sup>) wurde die Anzahl der verbleibenden Strukturmöglichkeiten ermittelt. Auf die gleiche Art wie bei **1** wurden hier (ohne Berücksichtigung der Konfiguration) 48 Strukturen erhalten. Aufgrund der vorhandenen spektralen Daten war es unmöglich, sich für eine dieser Möglichkeiten zu entscheiden; deshalb wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe biogenetischer Erwägungen den Kreis der möglichen Strukturen weiter einzuschränken.

Mit Ausnahme von Peduncularin [2] (wo lediglich die *N*-Isopropylgruppe vom Rest der Monoterpeneinheit losgelöst ist) besitzen alle bisher aus *Aristolelia*-Arten isolierten Alkaloide das gleiche Monoterpen-Gerüst, in welchem nicht nur die beiden Isopren-Einheiten intakt, sondern diese auch stets im Sinne von Limonen verknüpft sind. Von den Strukturen, die mit 'congen' erhalten wurden, enthalten lediglich 19 zwei intakte Isopren-Einheiten, und bei bloss zwei Strukturen, nämlich **3** und **3B**, sind diese in der erwarteten Art verknüpft. Die Möglichkeit **3B** kann ausgeschlossen werden, denn hier müsste <sup>3</sup> $J(H,H)$  zwischen H-C(11) und H-C(15) mindestens 8 Hz betragen, was mit dem Messwert von 4,4 Hz (vgl. *Exper. Teil*) nicht zu vereinbaren ist. Bei der Struktur **3** bleibt lediglich die Frage nach der Konfiguration an C(2) offen: Unter der An-

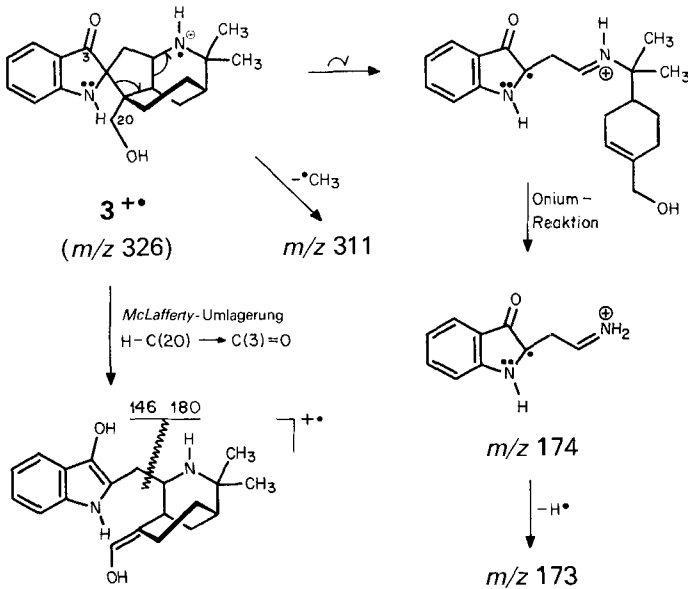
<sup>5</sup>) Das langwellige Maximum wird in der Literatur oft nicht erwähnt ([7] [15], vgl. *Exper. Teil*).

<sup>6</sup>) Die Multiplizitäten konnten mangels Substanz nicht ermittelt werden, vgl. *Exper. Teil*.



nahme, dass **3** durch Umlagerung aus einem  $3\beta$ -Hydroxy- $3H$ -indol-Derivat (dies entspricht der Konfiguration der natürlichen und auch durch Oxidation erhaltenen Base **2**) gebildet wird, befindet sich die Carbonylgruppe in  $\beta$ -Stellung. Diese Hypothese kann aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht abgesichert werden, obwohl die Signale von  $2\text{H-C}(10)$  über ihre Kopplungen zu  $\text{H-C}(11)$  (vgl. *Exper. Teil*) eindeutig zugeordnet werden können:  $\text{H}_\alpha\text{-C}(10)$  (2,44 ppm) besitzt gegenüber  $\text{H}_\beta\text{-C}(10)$  eine um 0,72 ppm grössere chemische Verschiebung. Bei Tasmanin, einem Indolin-2-on-Alkaloid mit  $\alpha$ -ständiger Carbonylgruppe, beträgt die Verschiebung von  $\text{H}_\alpha\text{-C}(10)$  2,55 und diejenige von  $\text{H}_\beta\text{-C}(10)$  1,77 ppm [5]. Daraus kann lediglich geschlossen werden, dass die

Schema 4. Die Haupt-Ionen im Massenspektrum von Aristolarin (**3**)



Carbonylgruppe auf die chemische Verschiebung der erwähnten Protonen keinen wesentlichen Einfluss hat. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vgl. *Exper. Teil*) und das massenspektrometrische Verhalten von Aristolarin (vgl. *Schema 4*) lassen sich mit der Struktur **3** gut erklären. Damit kann die relative Konfiguration von **3** als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die gewährte finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. *I. R. C. Bick* (Hobart, Australien) für Pflanzenmaterial, Herrn Dr. *H. Egli* für die Messung von NMR-Spektren, Frau Dr. *A. Lorenzi-Riatsch* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren.

### Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [3]. CD-Spektren auf einem *Roussel-Jouan*-Dichrographen, Modell 185, spektrale Angaben in nm ( $\Delta\epsilon$ ); die Bestimmung der Multiplizitäten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** erfolgte mit der 'DEPT'-Pulssequenz ('Distorsionless Enhancement by Polarisation Transfer') auf dem *Varian XL-200* [16].

2. *Isolierung und Reinigung der Alkaloide.* Vgl. [3]. Eine erste Sammlung von Pflanzenmaterial (Ganzpflanzen mit Wurzeln) fand im Juli 1976 in Cockle Creek im Südosten von Tasmanien, Australien, statt; sie erbrachte 45,1 kg trockene Droge und nach der üblichen Aufarbeitung 9,97 g Rohalkaloide. Mittels Säulenchromatographie konnten insgesamt 1260 mg des Hauptalkaloides *Peduncularin* isoliert werden [17]; dies entspricht einem Alkaloidgehalt von  $2,8 \times 10^{-3}\%$ . Von unpolaren Fraktionen aus dieser Isolierung wurden in reiner Form 5 mg *Aristolarin* (**3**,  $1,1 \times 10^{-5}\%$ ) erhalten. Eine weitere Sammlung von Pflanzenmaterial fand im November 1977 am gleichen Ort statt; sie erbrachte 184 kg frische Ganzpflanzen, resp. 95,1 kg trockene Droge, woraus 8,3 g Rohbasen gewonnen werden konnten. Mit Säulenchromatographie wurden aus diesem Material 1220 mg *Peduncularin* erhalten [2], was einem Gehalt von  $1,3 \times 10^{-3}\%$  entspricht. Auch hier wurden bisher nur die unpolaren Fraktionen weiter bearbeitet; es konnten daraus 17 mg *Peduncularistin* (**1**,  $1,8 \times 10^{-5}\%$ ) und 5 mg *Triabunin* (**2**,  $5 \times 10^{-6}\%$ ) isoliert werden. Relative Retentionszeiten ( $t_{R,rel}$ ) in der anal. HPLC ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/25\text{proz. NH}_3$  97:3:0,2) bezogen auf *Peduncularin* ( $t_{R,rel}(\equiv 1)$ ):  $t_{R,rel}(\mathbf{1}) = 0,7$ ,  $t_{R,rel}(\mathbf{2}) = 0,8$ ,  $t_{R,rel}(\mathbf{3}) = 2,75$ ; HPLC (Heptan/Et<sub>2</sub>O/MeOH/25proz. NH<sub>3</sub> 80:20:3:0,1):  $t_{R,rel}(\mathbf{1}) = 2,0$ ,  $t_{R,rel}(\mathbf{2}) = 3,3$ ,  $t_{R,rel}(\mathbf{3}) = 6,7$ . Reaktionen mit Cer(IV)sulfat-Reagenz [18]: **1**, blassgrau; **2**, gelborange; **3**, gelborange (verblässend). Reaktionen mit Kaliumiodoplatinat-Reagenz [19]: **1**–**3**, lila-violett. Die polaren Alkaloidfraktionen sind noch in Bearbeitung.

3. *Peduncularistin* (= 2,2,5-Trimethyl-3,5-ätheno-2,3,4a,5,11,11a-hexahydro-6H-pyridof[3,2-b]carbazol-4(1H)-on; **1**). Farblos, amorph. UV: max. 228 (4,56), 286 (3,93), 294 (3,88); min. 253 (3,45), 291 (3,84); Infl. 278 (3,89). CD ( $c = 0,01844$ , EtOH): 214 (0), 227 (–36,4), 257 (–0,6), 283 (–4,9), 288 (–3,6), 291 (–4,8), 300 (0). IR: 3468 (NH), 3310 (br., NH), 2960 und 2926 (CH), 1708 (C=O), 1460, 1434, 1386, 1367, 1330, 1295, 1287, 1268, 1169, 1140, 1122, 1096, 1007, 992, 959, 941, 910, 825.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz): 8,00 (br. s, H–N<sub>a</sub>; verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O); 7,50 (*ddd*,  $J = 7,9$ , 1,4 und 0,8, H–C(5)); 7,36 (*ddd*,  $J = 8,0$ , 1,4 und 0,8, H–C(8)); 7,20 (*ddd*,  $J = 8,0$ , 6,6 und 1,4, H–C(7)); 7,12 (*ddd*,  $J = 7,9$ , 6,6 und 1,4, H–C(6)); 6,05 (*dd[d]*,  $J = 9,5$  und 1,2 [ $< 1$ ], H–C(18)); 5,64 (*dd*,  $J = 9,5$  und 6,1, H–C(19)); 3,69 (*ddd*,  $J = 4,9$ , 2,8 und 2,3, H–C(11)); 3,07 (*dd*,  $J = 16,3$  und 2,3, H<sub>β</sub>–C(10)); 3,01 (*dd*,  $J = 16,3$  und 4,9, H<sub>α</sub>–C(10)); 2,65 (*dd[d]*,  $J = 6,1$  und 1,4 [ $< 1$ ], H–C(14)); 2,60 (*ddd*,  $J = 2,8$ , 1,4 und 1,2, H–C(16)); 1,85 (br. s, H–N<sub>b</sub>; verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O); 1,44, 1,25 und 1,03 (3 s, CH<sub>3</sub>(20), CH<sub>3</sub>(21), bzw. CH<sub>3</sub>(22)). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung bei: 7,50 → 7,36 (*dd*,  $J = 8,0$  und 1,4), 7,20 (*dd*,  $J = 8,0$  und 6,6) und 7,12 (*dd*,  $J = 6,6$  und 1,4); 6,05 → 5,64 (*d*,  $J = 6,1$ ), 2,65 (leichte Verschärfung) und 2,60 (*dd*,  $J = 2,8$  und 1,4); 5,64 → 6,05 (*d*,  $J = 1,2$ ) und 2,65 (*d*,  $J = 1,4$ ); 3,69 → 3,07 und 3,01 (*2d* (AB),  $J = 16,3$ ) und 2,60 (*dd*,  $J = 1,4$  und 1,2).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,3 MHz,  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelt/'DEPT'-Spektrum; Referenz:  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77,0$  ppm): 212,9 (s, C(15)=O); 137,1 (*d*, C(18)); 127,5 (s, C(4)); 124,3 (*d*, C(19)); 122,2 (*d*, C(6)); 119,8 und 118,6 (2 *d*, C(5) bzw. C(7)); 110,8 (*d*, C(8)); 105,9 (s, C(3)); 59,6 (s, C(13)); 58,0 und 57,6 (2 *d*, C(14) bzw. C(16)); 52,6 (*d*, C(11)); 42,4 (s, C(17)); 26,6 (*t*, C(10)); 28,0, 27,4 und 24,8 (3 *q*, C(20), C(21) bzw. C(22)); die beiden *s* für C(2) und C(9) konnten nicht beobachtet werden. MS: 307 (22), 306 (97,  $M^+$ , C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O), 291 (21, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O), 249 (27, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO), 248 (15, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>NO), 237 (11), 236 (38, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO), 235 (21), 234 (100, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NO), 233 (17, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO), 223 (49, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO), 222 (14), 221 (17), 220 (15), 206 (30, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N), 205 (23, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N), 204 (42, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N), 194 (15, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N), 191 (11, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N), 183 (13), 182 (20, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N), 181 (53, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N), 180 (34, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N), 168 (11), 167 (35, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N), 154

7) Alle Gehaltsangaben beziehen sich auf das Gewicht der trockenen Droge.



(7), 153 (8), 152 (8), 144 (2), 143 (5), 139 (7), 130 (13), 110 (14), 103 (10), 102,5 (12), 102 (16), 90 (11), 84 (12), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O, 82 (16, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O), 77 (18), 70 (19), 58 (95), 42 (37), 41 (29).

4. *Triabunnin* (= 10b-Hydroxy-2,2,5-trimethyl-3,5-äthano-3,4a,5,10b,11,11a-hexahydro-2H-pyridof[3,2-b]carbazol-4(1H)-on; 2). Farblos, amorph. UV: max. 223 (4,35), 266 (3,74); min. 242 (3,55); Infl. 219 (4,31), 229 (4,26), 280 (3,68), 290 (3,60), 299 (3,48), 313 (3,11). Zum Vergleich UV von Aristotelinin [11]: max. 220 (4,26), 263 (3,78). UV von 7a-Hydroxy-1,2,3,4,6,7,7a,12b-octahydroindolo[2,3-a]chinolin [12]: max. 219 (4,32), 263 (3,61); sh 225 (4,18). CD (*c* = 0,0184, EtOH): 221 (+16,7), 237 (0), 263 (-15,7), 290 (0), 308 (+9,8), 332 (0). IR: 3260 (br., OH), 2967, 2932, 2870 (CH), 1718 (C=O), 1576, 1459, 1385, 1307, 1134, 1109, 1034, 1018, 944, 871. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 7,57 (*dd*[*d*], *J* = 7,4 und 1,2 [*<* 1], H-C(8)); 7,39 (*dd*[*d*], *J* = 6,9 und 1,5 [*<* 1], H-C(5)); 7,36 (*ddd*, *J* = 7,7, 7,4 und 1,2, H-C(7)); 7,24 (*ddd*, *J* = 7,7, 6,9 und 1,2, H-C(6)); 3,75 (*ddd*, *J* = 3,2, 2,9 und 2,7, H-C(11)); 3,38 (*td*, *J* = 14,2 und 6,4, H(*endo*)-C(18)); 2,64 (*dd*, *J* = 14,9 und 2,7, 1H-C(10)); 2,37 (*dd*[*dd*], *J* = *ca.* 15 und 6,4 [*ca.* 3, < 1,5], H(*endo*)-C(19)); *ca.* 2,16 (*ddd*], *J* = [*ca.* 15, 14,2, *ca.* 6,5], H(*exo*)-C(19)); *ca.* 2,16 (*ddd*], *J* = [*ca.* 3, 1,5, < 1], H-C(14)); 2,07 (*d*[*dd*], *J* = 2,9 [1,5, < 1], H-C(16)); 1,57 (*dd*, *J* = 14,9 und 3,2, 1H-C(10)); 1,48 und 1,39 (2 *s*, CH<sub>3</sub>(21) bzw. CH<sub>3</sub>(22)); *ca.* 1,45 (*[ddd]*], *J* = [14,2, *ca.* 6,5, < 1,5, < 1, < 1], H(*exo*)-C(18)); *ca.* 2,-1,2 (br., H-N<sub>b</sub>, verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O); 1,25 (br. *s*, OH; verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O); 1,22 (*s*, CH<sub>3</sub>(20)). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung bei: 7,57→7,39 (leichte Veränderung), 7,36 (starke Veränderung) und 7,23 (*dd*, *J* = 7,8 und 6,9); 3,75→2,64 und 1,57 (je *d*, *J* = 14,9) und 2,07 (Verschärfung); 3,38→2,37 (Veränderung), 2,16 (starke Veränderung) und 1,45 (Veränderung); 2,64→3,75 (*dd*], *J* = [3,2, 2,9]) und 1,57 (*d*], *J* = [3,2]); 2,37→3,38 (Veränderung), 2,16/2,16 (Veränderung, schlecht beobachtbar) und 1,45 (Veränderung); 2,07→3,75 (*dd*, *J* = 3,2 und 2,7), 2,16 (nicht beobachtbar) und 1,45 (Veränderung); 1,45→3,38 (*dd*, *J* = 14,2 und 6,4), 2,37 (Verschärfung), 2,16/2,16 (Veränderung/Verschärfung) und 2,07 (*dd*, *J* = 2,9 und 1,5). MS: 325 (3), 324 (12, M<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 309 (1), 291 (2, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O), 251 (1, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO), 242 (7), 241 (40, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>), 196 (4), 182 (5, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N), 181 (4, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N), 180 (5, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N), 167 (4, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N), 159 (11, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO), 146 (4, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO), 134 (4), 133 (41, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO), 130 (5), 110 (4), 102 (4), 91 (4), 85 (6, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N), 84 (100, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N), 77 (9), 76 (4), 69 (7), 67 (4), 65 (4), 58 (13), 55 (9), 53 (4), 51 (4), 42 (14), 41 (17).

5. *Aristolarin* (= 2,2-Dimethyl-7-hydroxymethyl-3-azatricyclo[5.2.2.0<sup>4,8</sup>]undecan-6-spiro-2'-indolin-3'-on; 3). Schmp. 181–185,5° (Lösungsmittelverlust bei 159°), gelbe Kristalle. UV: max. 236 (4,240), 403 (3,33); min. 342 (2,83); Infl. 233 (4,238), 256 (3,80), 266 (3,63), 290 (3,07), 325 (2,89). Zum Vergleich UV von Desmethoxyibolulein [14]: max. 231 (4,37), 251 (3,81), 401 (3,52); sh 256 (3,80). UV eines in 2-Stellung monosubstituierten Indolin-3-ons [15]: max. 230 (4,44); sh 256 (3,78). UV von Aristotelon [7]: max. 229 (4,34), 260 (3,65). CD (*c* = 0,0135, EtOH): 208 (0), 217 (-2,4), 231 (0), 237 (+1,1), 260 (0), 268 (-0,3), 274–312 (0), 328 (+0,4), 344 (0), 400 (-1,2), 460 (0). IR: 3440 (NH), 3340 (OH), 3003, 2980, 2930, 2955, 2868 (CH), 1665 (C=O), 1619, 1594, 1491, 1469, 1443, 1381, 1327, 1309, 1150, 1096, 1060, 1042, 1007, 986, 966, 912, 892. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 7,52 (*d*[*dd*], *J* = 7,8 [1,4, 0,8], H-C(5)); 7,40 (*ddd*, *J* = 8,3, 7,1 und 1,4, H-C(7)); 6,79 (*dt*, *J* = 8,3 und 0,8, H-C(8)); 6,71 (*ddd*, *J* = 7,8, 7,1 und 0,8, H-C(6)); *ca.* 6,6 (br. *s*, H-N<sub>a</sub>; verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O); 3,80 (*ddd*, *J* = 4,8, 4,4 und < 1, H-C(11)); 3,52 und 3,38 (2 *d*(*AB*), *J* = 11,9, 2H-C(20); beide Signale werden bei Zugabe von D<sub>2</sub>O verschärft); 2,62 (*d*[*ddd*], *J* = 4,4 [*<* 3, < 3, < 2], H-C(16)); 2,44 (*dd*, *J* = 14,2 und 4,8, H<sub>a</sub>-C(10)); 1,72 (*d*[*d*], *J* = 14,2 [*<* 1], H<sub>β</sub>-C(10)); 2,1–1,4 (*m*, 9H); 1,28 und 1,23 (2 *s*, CH<sub>3</sub>(21) bzw. CH<sub>3</sub>(22)). Entkopplungsexperimente: Einstrahlung bei: 3,80→2,62 (deutliche Veränderung), 2,44 (*d*, *J* = 14,2) und 1,72 (leichte Verschärfung); 2,62→3,80 (*d*[*d*], *J* = 4,8 [*<* 1]) und 2,1–1,4 (mehrere Veränderungen); 2,44→3,80 (*d*[*d*], *J* = 4,4 [*<* 1]) und 1,72 (br. *s*). <sup>13</sup>C-NMR (50,3 MHz, <sup>1</sup>H-rauschenkoppelt, die Multiplizitäten konnten mangels Substanz nicht bestimmt werden, Signale von quartären C-Atomen wurden nicht registriert): 137,7 (C(7)); 124,6 (C(5)); 117,9 (C(6)); 111,9 (C(8)); 65,8 (C(20)); 54,5 (C(11)); 37,5, 34,8, 29,7, 29,0, 26,4, 25,5, 24,0 und 22,1 (C(10), C(14), C(15), C(16), C(18), C(19), C(21), bzw. C(22)). MS: 327 (21), 326 (66, M<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 312 (18), 311 (74, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 295 (9, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O), 210 (10, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO), 185 (11, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>), 182 (10), 181 (18, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO), 180 (100, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>NO), 174 (32, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O), 173 (28, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O), 168 (8), 167 (9, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N), 163 (8), 158 (9, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>NO), 157 (8, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO), 146 (25, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NO), 145 (8), 132 (9, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N und C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO, 3:2), 130 (10, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N), 120 (10, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO), 93 (10), 91 (10), 84 (15), 77 (12), 70 (14), 69 (9), 58 (20), 55 (10).

6. *Katalytische Hydrierung von 1*. In einem 10-ml-Rundkolben wurden 1,5 mg **1** in 5 ml EtOH 3 Std. bei 25° über 5 mg Pd/C hydriert. Das nach der Filtration über *Celite* erhaltene Produkt wurde mit HPLC gereinigt; es verhielt sich chromatographisch gleich wie Aristoserratin (**4**, Elutionsmittel: CHCl<sub>3</sub> und Pentan/Et<sub>2</sub>O/MeOH/25proz. NH<sub>3</sub> 80:20:2:0,5). UV<sup>8)</sup>: max. 226 (4,47), 282 (3,78), 289 (3,72); min. 247 (3,35), 287 (3,71); Infl. 275

<sup>8)</sup> Die Einwaage an Produkt wurde aufgrund der UV-Intensitäten (im Vergleich mit dem UV-Spektrum von **4**) abgeschätzt.

(3,74). Zum Vergleich UV von **4** [4]: max. 228 (4,42), 282 (3,82), 290 (3,75); min. 247 (3,41), 288 (3,75); Infl. 275 (3,79). CD ( $c = 0,006^b$ ), EtOH): ca. 210 (0), 228 (-10,0), 250 (-0,5), 277 (-3,1), 291 (0), 301 (+3,3). Zum Vergleich CD von **4** [4] ( $c = 0,014$ , EtOH): 208 (0), 227 (-9,7), 254 (-0,3), 278 (-2,9), 291 (0), 302 (+3,4). MS: 309 (17), 308 (72,  $M^+$ ), 294 (11), 293 (53), 251 (23), 236 (20), 226 (18), 225 (100), 223 (11), 194 (22), 184 (12), 183 (27), 182 (43), 181 (21), 180 (30), 170 (10), 168 (21), 167 (32), 162 (18), 154 (11), 143 (35), 130 (11), 110 (16), 84 (13), 69 (11), 58 (17), 55 (10).

7. *Photochemische Oxidation von Aristoserratin (4)*. In 25 ml MeOH wurden 12 mg (39  $\mu\text{mol}$ ) **4** gelöst und mit 39  $\mu\text{l}$  1N wässr.  $\text{HClO}_4$  neutralisiert. Nach Zugabe von 17 mg (16,7  $\mu\text{mol}$ ) Bengalrosa B (Standard *Fluka*) wurde bei 0° unter Rühren  $\text{O}_2$  durch die Lösung geleitet und gleichzeitig mit einer 300-W-Wolframlampe bestrahlt. Nach 3 Std. wurde die  $\text{O}_2$ -Zufuhr unterbrochen, mit ca. 3 ml  $\text{Me}_2\text{S}$  versetzt, weitere 15 Std. bei 20° gerührt, danach eingengt, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$  aufgenommen und mit 0,2N HCl extrahiert. Die so erhaltene wässr. Phase wurde mit 25proz.  $\text{NH}_3$  basisch gestellt und mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, der Extrakt getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und eingedampft (9,7 mg). Die Reinigung erfolgte mittels HPLC (*Merck LiChrosorb SI 60*, Heptan/ $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}/25\text{proz. NH}_3$  80:20:3:0,1). Es wurden neben etwas Edukt ( $t_{\text{R,rel}} = 1$ ) 1,0 mg **2**, 2,8 mg **6** und 1,5 mg **7** isoliert:

*Triabunnin (2,  $t_{\text{R,rel}} = 1,85$ )*. UV: max 220 (4,34), 247 (3,70), 265 (3,74); min. 239 (3,65), 251 (3,69); Infl. 226 (4,25), 278 (3,66), 287 (3,59), 296 (3,50). CD ( $c = 0,004$ , EtOH): 222 (+13,8), 235 (0), 260 (-15,4), 292 (0), 309 (+8,5). MS: 324 (12,  $M^+$ ), 291 (5), 242 (10), 241 (56), 196 (5), 183 (5), 182 (8), 181 (6), 180 (8), 167 (7), 159 (15), 146 (6), 134 (6), 133 (50), 130 (6), 85 (6), 84 (100), 77 (9), 69 (7), 58 (12), 57 (5), 55 (5), 51 (5), 42 (18), 41 (22).

*Verbindung 6 ( $t_{\text{R,rel}} = 2,2$ )*. UV: max. 213 (4,40), 253 (3,81), 286 (3,20); min. 232 (3,64), 276 (3,15); Infl. 260 (3,74). Zum Vergleich UV von Tasmanin mit Indolin-2-on-Chromophor [5]: max. 213 (4,42), 255 (3,80), 286 (3,22); min. 234 (3,60), 279 (3,20); Infl. 250 (3,77), 262 (3,74), 291 (3,17). CD ( $c = 0,024$ , EtOH): 211 (-24,2), 220 (0), 231 (+18,3), 246 (0), 256 (-9,2), 280-288 (0), 307 (+3,0). MS: 325 (13), 324 (52,  $M^+$ ), 310 (10), 309 (40), 281 (6), 214 (42), 179 (36), 174 (38), 173 (28), 158 (20), 152 (10), 151 (15), 146 (30), 145 (17), 139 (13), 133 (10), 132 (11), 130 (20), 128 (12), 124 (18), 123 (11), 117 (14), 109 (11), 94 (14), 91 (11), 84 (61), 82 (12), 77 (13), 71 (11), 70 (15), 69 (31), 58 (100), 55 (15), 42 (30), 41 (46).

*Verbindung 7 ( $t_{\text{R,rel}} = 3,9$ )*. UV: max. 221 (4,59), 281 (3,869), 288 (3,80); min. 242 (3,42), 286 (3,76); sh 273 (3,860), 278 (3,867). CD ( $c = 0,015$ , EtOH): 205 (0), 214 (-9,8), 231 (0), 240 (+1,7), 257 (0), 277 (-3,8), 285 (-1,5), 288 (-1,8), 290 (0), 295 (+3,5). MS: 325 (15), 324 (63,  $M^+$ ), 310 (11), 309 (53), 306 (7), 291 (6), 281 (13), 249 (14), 214 (43), 206 (29), 181 (23), 180 (20), 179 (37), 174 (32), 173 (29), 170 (20), 158 (24), 146 (31), 145 (20), 130 (20), 124 (20), 110 (20), 84 (64), 70 (22), 69 (45), 58 (100), 57 (29), 55 (28), 44 (25), 43 (20), 42 (39), 41 (78).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. P. Borris, A. Guggisberg & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **67**, 455 (1984).
- [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] R. Kyburz, E. Schöpp, I. R. C. Bick & M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2555 (1981).
- [6] 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, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 511.
- [7] D. S. Bhakuni, M. Silva, S. A. Matlin & P. G. Sammes, *Phytochemistry* **15**, 574 (1976).
- [8] S. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969).
- [9] L. Bartlett, N. J. Dastoor, J. Hrbek, W. Klyne, H. Schmid & G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1238 (1971).
- [10] A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. W. Glass & C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1945 (1962); K. Mislow & J. C. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1956 (1962); E. Brunenberg, C. Djerassi, K. Mislow & A. Moscowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2823 (1962).
- [11] M. Bitner, M. Silva, E. M. Gopalakrishna, W. H. Watson, V. Zabel, S. A. Matlin & P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 79.

<sup>9)</sup> Abgeschätzt aufgrund der UV-Intensitäten.

- [12] *M. Nakagawa, K. Matsuki, K. Hasegawa & T. Hino*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 742.
- [13] *D. F. Dickel, C. L. Holden, R. C. Maxfield, L. E. Paszek & W. I. Taylor*, J. Am. Chem. Soc. 80, 123 (1958);  
*M. F. Bartlett, D. F. Dickel & W. I. Taylor*, J. Am. Chem. Soc. 80, 126 (1958); *D. W. Thomas & K. Biemann*,  
Tetrahedron 24, 4223 (1968).
- [14] *M. F. Bartlett, D. F. Dickel & W. I. Taylor*, J. Am. Chem. Soc. 80, 126 (1958).
- [15] *K. Hata, K. Baba & M. Kozawa*, Chem. Pharm. Bull. 26, 2279 (1978).
- [16] *D. M. Doddrell, D. T. Pegg & M. R. Bendall*, J. Magn. Reson. 48, 323 (1982).
- [17] *I. R. C. Bick & H.-P. Ros*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] *H. Schmid & P. Karrer*, Helv. Chim. Acta 29, 1853 (1946); *idem*, *ibid.* 33, 512 (1950).
- [19] *E. Schlittler & J. Hohl*, Helv. Chim. Acta 35, 29 (1952).