

O-DEMETHYLPALOSIN,

EIN NEUES ALKALOID AUS TABERNAEMONTANA AMYGDALIFOLIA.²

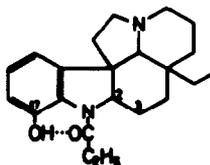
Hans Achenbach

Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen der Universität

Freiburg i.Br.

(Received 29 July 1966)

Aus dem Wurzelextrakt von Tabernaemontana amygdalifolia wurde ein Alkaloid isoliert (15 mg), für das wir Formel I vorschlagen:



I

I ($C_{23}H_{30}N_2O_2$ ²²², FP 169°, $[\alpha]_{D}^{20} + 118^\circ$ (c=0,36 in $CHCl_3$)) zeigt ein UV-Spektrum wie es für N-Acyldihydroindole charakteristisch ist: λ_{max} (MeOH) 221 ($\epsilon=24000$), 259 ($\epsilon=7500$) und 291 nm ($\epsilon=2880$). In methanolischer KOH ist das langwellige Maximum nach 299 nm verschoben. Das Massenspektrum von I ist gekennzeichnet durch ein intensives Molekularion und ein Hauptfragment bei m/e 124. Von Wichtigkeit ist das Fragment m/e 326, das durch Abspaltung von C_2H_4 aus dem Mole-

kularion entsteht (metastabiler peak bei m/e 300,2) und zusammen mit den Fragmenten m/e 124 ($C_8H_{14}N$) und m/e 152

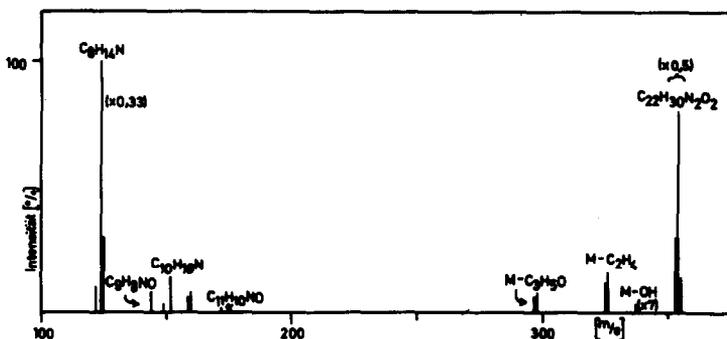
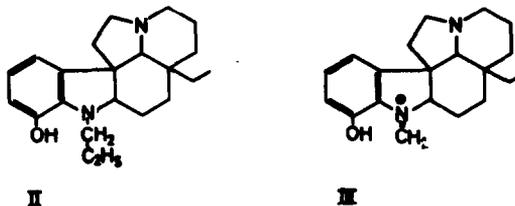


FIG. 1: Massenspektrum von O-Demethylpalosin

($C_{10}H_{18}N$) für Alkaloide vom Aspidospermintyp charakteristisch ist (1). Nur sehr schwach tritt Abspaltung eines Hydroxylradikals auf (m/e 337). Die Anwesenheit einer phenolischen OH-Gruppe wird durch Aufnahme des Massenspektrums nach Behandlung mit CH_3OD bestätigt: Man findet, daß ein Wasserstoffatom gegen Deuterium ausgetauscht ist, und im unteren Massenbereich nur die Fragmente um 1 ME verschoben sind, die den aromatischen Kern enthalten (m/e 146, 160, 172).

Der Verlust einer Propionyleinheit führt zum Fragment bei m/e 297. Daß es sich um eine N-Propionylgruppierung handelt, zeigt die Untersuchung des Produktes der $LiAlH_4$ -Reduktion von I. Dieses Reduktionsprodukt (II) hat das Molgewicht 340 und weist im Massenspektrum ein intensives Fragment bei

m/e 311 auf, da hier die Abspaltung eines C_2H_5 -Radikals zu der energetisch begünstigten Methylenimmoniumstruktur (III) führt.



Im IR-Spektrum läßt die Bande bei 1627 cm^{-1} auf eine Carbonylfunktion mit starker Wasserstoffbrückenbindung schließen wie man sie für 17-Hydroxy-N-acyldihydroindole erwarten sollte. Durch Acetylierung kann die Wasserstoffbrücke aufgehoben werden. Die C=O-Bande ist im Acetylierungsprodukt von I (MG 396, FP 158°) daher verschoben und erscheint bei 1660 cm^{-1} , einem für tertiäre Amide charakteristischen Bereich (2).

In Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur ist das NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von I: Singulett ($-0,86\tau$: 1 phenol. H); ABX-System ($3,22$, $3,33$ und $2,98\tau$; $J_{AX} = 8\text{ cps}$, $J_{BX} = 7\text{ cps}$, $J_{AB} = 1,5\text{ cps}$: 3 vicin. arom. H); Quartett ($5,93\tau$; $J = 6$ und 10 cps : 1 H an C-2); Triplet ($8,76\tau$; $J = 14,2\text{ cps}$: $CO-CH_2-CH_3$); Quartett ($7,47\tau$; $J = 14,2\text{ cps}$: $CO-CH_2-CH_3$); Triplet ($9,41\tau$; $J = 14\text{ cps}$: $C-CH_2-CH_3$); 17 weitere Protonen ($9,7 - 6,8\tau$).

Mit Dimethylsulfat in Aceton kann I methyliert werden. Der entstehende Methyläther ist mit Palosin (3) identisch (R_f -Werte, Massenspektrum).

Die Isolierung von O-Demethylpalosin aus Tabernaemontana amygdalifolia ist interessant im Hinblick auf die Chemotaxonomie dieser Pflanze. Nach den bisherigen Untersuchungen (4 - 7) sind Alkaloide mit Voacanga- oder Vobasinstruktur für Tabernaemontanaarten charakteristisch. Diese Alkaloide kommen aber in Tab. amygdalifolia nur in geringeren Mengen vor.

* 3. Mitteilung über "Massenspektrometrische Untersuchungen an Naturstoffen". - 2. Mitteilung: H. Achenbach, Tetrahedron Letters 1966, im Druck.
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

** Die Elementarzusammensetzung wurde ebenso wie die Zusammensetzung der wichtigsten Fragmente des Massenspektrums mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer CEC 21-110 nach dem "peak-matching"-Verfahren bestimmt (Direkteinlaß, 70 eV).
Wir danken Herrn Dr. Schulze, Fa. Bell + Howell, Friedberg, für die Durchführung der Messungen.

- 1) K. Biemann, M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, J. Am. Chem. Soc. **85**, 631 (1963).
- 2) L.J. Bellamy in "The Infrared Spectra of Complex Molecules", S. 213. Methuen u. Co. Ltd., London (1959).
- 3) W.I. Taylor, N. Raab, H. Lehner und J. Schmutz, Helv. Chim. Acta **42**, 2750 (1959).
- 4) M. Gorman, N. Neuss, N.J. Cone und J.A. Deyrup, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1142 (1960).
- 5) M.P. Cava, S.K. Mowdood und J.L. Beal, Chem. and Ind. **1965**, 2064.
- 6) T.R. Govindachari, B.S. Joshi, A.K. Saksena, S.S. Sathe und N. Viswanathan, Tetrahedron Letters (1965) 3873.
- 7) H. Achenbach, Tetrahedron Letters (1966) im Druck.