

10-OXO-CYLINDROCARPIDIN,
EIN NEUES ALKALOID AUS TABERNAEMONTANA AMYGDALIFOLIA*.

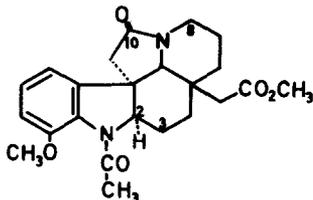
Hans Achenbach

Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen der Universität

Freiburg i.Br.

(Received 9 February 1967)

In Fortführung unserer Untersuchungen über Alkaloide aus der Wurzel von Tabernaemontana amygdalifolia (1) wurde eine Verbindung isoliert (FP 213°; $[\alpha]_D^{20} -39 \pm 15^\circ$ (c=0,38)), für die wir Struktur I vorschlagen :



I

I hat die Zusammensetzung C₂₃H₂₈N₂O₅** (gef. 412,1961; ber. 412,1998) und ist durch sein UV-Spektrum als Dihydroindol erkennbar : λ_{\max} (Aethanol 96%) 218,5 ($\epsilon = 32500$) und 255nm ($\epsilon = 10400$).

Das Massenspektrum (Fig. 1a) zeigt ein intensives Molekularion, das bevorzugt unter Keteneeliminierung zerfällt (metast. Signal: 332,5)[†]. Die schwächeren Fragmente bei den Massenzahlen 338 und

[†] Daß hierbei die N-acetyl-Gruppe als Keten abgespalten wird, konnte durch Untersuchung der entsprechenden N-deacetyl-N-propionyl-Verbindung gezeigt werden: m/e 426 (M⁺), 370 ('base peak'); metast. Signal: 321,6.

296 zusammen mit dem Signal eines metastabilen Ions bei 237,0 ($370^+ \rightarrow 296^+ + 74$) lassen auf das Vorhandensein der Gruppierung $-C-CH_2-CO_2CH_3$ schließen. Wertvolle Informationen erhält man aus dem Massenspektrum des Produktes der $LiAlH_4$ -Reduktion von I (Fig. 1b): Das Molgewicht ist 356. Die Verbindung zeigt im oberen Massenbereich neben der nun begünstigten Abspaltung von CH_3 ein Fragment bei m/e 328 (metast. Signal: 302,5), das unter Verlust von CH_2OH weiter zerfallen kann, wie durch das metastabile Signal bei 269,0 bestätigt wird. Der 'base peak' erscheint jetzt im unteren Massenbereich bei m/e 140.

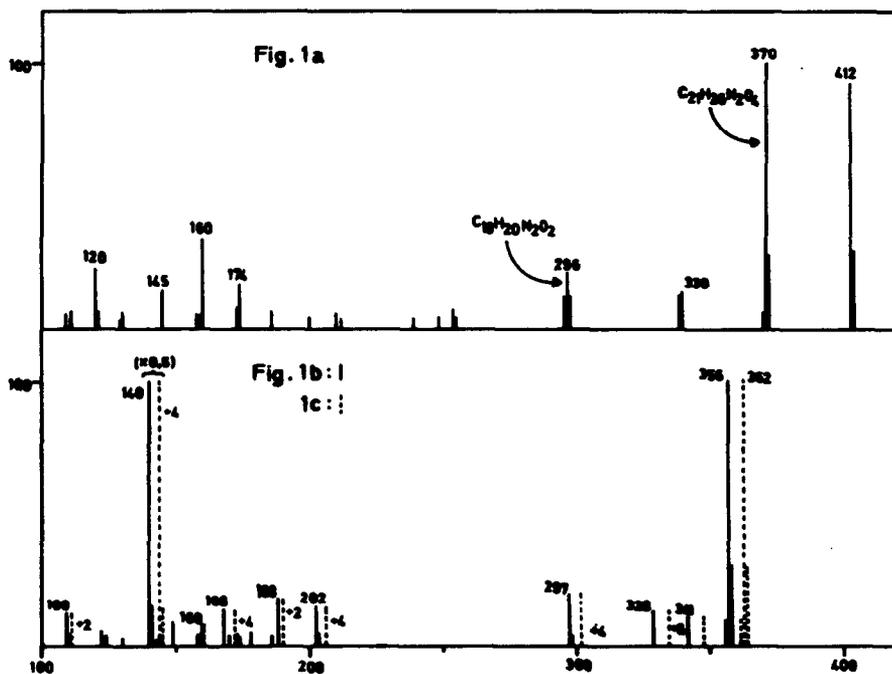
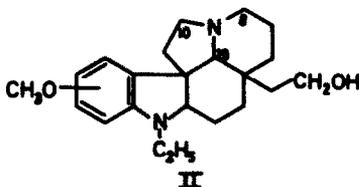


Fig. 1 a : Massenspektrum von I (Elektronenenergie 70eV).
 b : MS des Produktes der $LiAlH_4$ -Reduktion von I.
 c : MS des Produktes der $LiAlD_4$ -Reduktion von I.

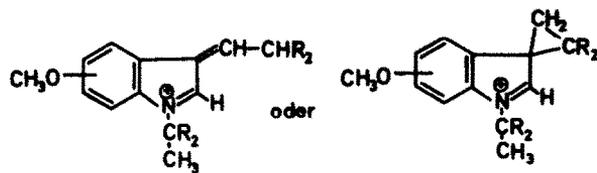
Dieses Fragmentierungsverhalten ist typisch für Verbindungen mit Aspidosperminskelett (2,3) und erlaubt für das Reduktionsprodukt den Strukturansatz II (4) :



Dabei wurde berücksichtigt, daß die Ionen bei m/e 160, m/e 188 und m/e 202 den Dihydroindolteil des Moleküls enthalten und einen Hinweis geben auf die Art des Substituenten am Benzolring. Das Massenspektrum gestattet ferner die Festlegung der Stereochemie des Wasserstoffatoms am C-19 in *cis*-Stellung zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs (5).

Der Verlust von 56 Masseneinheiten (ME) unter den Bedingungen der LiAlH_4 -Reduktion läßt sich durch die ursprüngliche Anwesenheit von 1 Carbomethoxygruppe (-28 ME) und zwei amidischen Carbonylgruppen (2 x -14 ME) in I erklären.

Eine Bestätigung hierfür lieferte der Einbau von Deuterium bei der Reduktion von I mit LiAlD_4 : Das Molgewicht erhöht sich auf 362. Für alle charakteristischen Fragmente des Massenspektrums beobachtet man die erwarteten Verschiebungen (Fig. 1c). Von besonderer Bedeutung ist das Fragment bei m/e 202; es erscheint im Spektrum der deuterierten Verbindung bei m/e 206. Da dieses Ion das Kohlenstoffatom C-10 enthält (3,6) und als III formuliert werden kann, wird für I eine 10-Oxo-Struktur gefordert. Eine Carbonylfunktion in 8-Stellung kann ausgeschlossen werden.

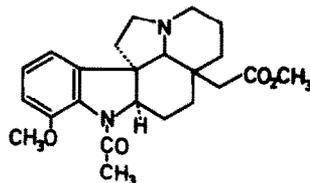


III a : R = H (m_e 202)

b : R = D (m_e 206)

In Uebereinstimmung hiermit ist im IR-Spektrum (KBr) von I die Bande bei 1695 cm^{-1} , einem für 5-Ring-Lactame charakteristischen Bereich (7).

Zum Beweis der abgeleiteten Struktur und zur Bestimmung der Position des Substituenten am Aromaten wurde Cyndrocarpidin IV (8) mit KMnO_4 in Aceton oxydiert. Das DS-chromatographisch abgetrennte Hauptprodukt war mit I identisch (MS, IR, DS, $[\alpha]$).



IV

Außerdem konnte gezeigt werden, daß auch das Produkt der LiAlH_4 Reduktion von IV mit II identisch ist.

Da auch Cyndrocarpidin ~~III~~ unter den Alkaloiden von Tab. amygdalifolia gefunden wird, war auszuschließen, daß I durch oxydative Einflüsse während der Aufarbeitung des Rohextraktes als Artefakt entsteht: Die chromatographische Untersuchung einer Lösung von Cyndrocarpidin in Chloroform ergab nach 5-stündigem Durchleiten von Luft keinerlei Hinweis auf die Bildung von I. Auch nach Stehen (14 Tage) der Cyndrocarpidinlösung an

Luft im Kontakt mit Al_2O_3 (Stärke I) und Kieselgel konnte DS-chromatographisch I nicht nachgewiesen werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung eines Massenspektrometers vom Typ Atlas CH4.

*

4. Mitteilung über "Massenspektrometrische Untersuchungen an Naturstoffen". - 3. Mitteilung: s. cit. 1).

**

Die hochaufgelösten Daten wurden mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer CEC 21-110 nach dem 'peak-matching'-Verfahren gewonnen.
Wir sind hierfür der Fa. Bell + Howell, Friedberg, zu Dank verpflichtet.

Wir danken Herrn Prof. C. Djerassi, Stanford University, Stanford (USA), für die Ueberlassung von Cylindrocarpidin zur Prüfung der Identität.

- 1) H. Achenbach, Tetrahedron Letters 5027 (1966).
- 2) K. Biemann, M. Friedmann-Spiteller und G. Spiteller, Tetrahedron Letters 485 (1961).
- 3) K. Biemann, M. Friedmann-Spiteller und G. Spiteller, J. Am. Chem. Soc. 85, 631 (1963).
- 4) C. Djerassi, L.D. Antonaccio, H. Budzikiewicz und J.M. Wilson, Tetrahedron Letters 1001 (1962).
- 5) K.S. Brown Jr., H. Budzikiewicz und C. Djerassi, Tetrahedron Letters 1731 (1963).
- 6) K. Biemann in "Mass Spectrometry" S. 316, McGraw-Hill, New York (1962).
- 7) L.J. Bellamy in "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution" S. 163, Steinkopff, Darmstadt (1966).
- 8) C. Djerassi, A.A.P.G. Archer, T. George, B. Gilbert und L.D. Antonaccio, Tetrahedron 16, 212 (1961).