

STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES VINORINS

H.Meisel und W.Döpke

Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin DDR

E.Gründemann

Institut f. Organische Chemie der DAdW Berlin, DDR

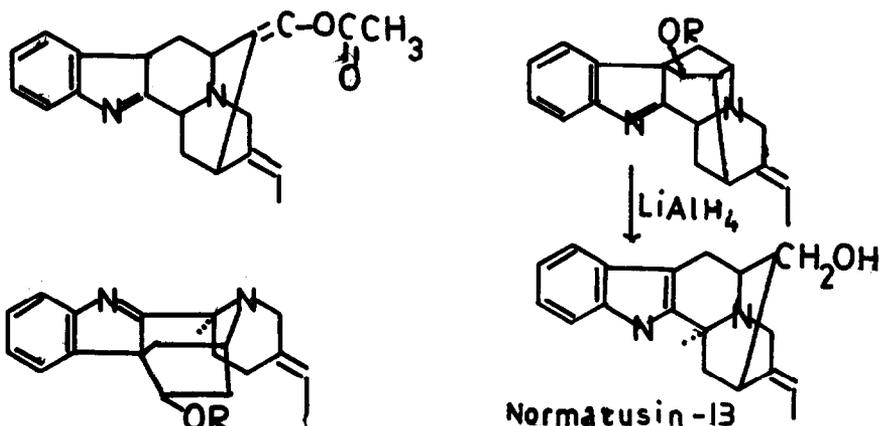
(Received in Germany 18 January 1971; received in UK for publication 22 March 1971)

Ein aus der Basenfraktion durch Chromatographie mit Äther/Methanol-Gemischen gewonnenes Produkt lieferte nach erneuter Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol neben Vincin und Vincamidin eine amorphe, in Chloroform optisch inaktive Verbindung, deren Bruttoformel massenspektroskopisch zu $C_{21}H_{22}N_2O_2$ ermittelt wurde. Im IR- Spektrum (Chlf.) der Base waren intensive Banden bei 1745, 1620 und $1590cm^{-1}$ zu erkennen, die für das Vorhandensein einer Estergruppierung, einer C=N und einer C=C Gruppe sprachen.

Die UV- Maxime (Methanol) bei 219nm ($\log\epsilon, 40$) und 268nm ($\log\epsilon, 76$) erleiden bei Säurezusatz eine bathochrome Verschiebung, so daß auf ein Indoleninsystem geschlossen werden konnte.

Das MS wies Pks bei m/e 334, 291, 275 sowie bei 182, 169 und 168 ME auf die als typisch für Tetrahydro- β -carboline ¹⁾ und Sarpagine-Typ-Alkaloide ¹⁾ angesehen wurden. Auffällig war allerdings ein in sehr geringer Intensität auftretendes M-1 Pik. Zur Ermittlung der Art der im IR und MS erkennbaren Estergruppierung und zur gleichzeitigen Hydrierung der C=N Bindung wurde eine Reduktion mit $LiAlH_4$ durchgeführt und führte zu einem Produkt $C_{19}H_{22}N_2O$ das einen Doppelschmelzpunkt von 230 oder 255° und die optische Drehung $[\alpha]_D^{25} +30^\circ$ aufwies und sich als identisch mit Normacusin-B= Vellosiminol ²⁾ erwies. Auf Grund der MS und NMR spektroskopischen Untersuchungen konnte dem Vinorin daher die Struktur A zukommen. Eine Entscheidung zugunsten dieser Struktur

konnte aus dem 100 MHz- NMR- Spektrum abgeleitet werden. Die Aufspaltung der zwischen 7,15 und 7,7ppm auftretenden Signale der aromatischen Protonen bestätigte die Existenz eines orthodisubstituierten Benzolrings. Die Anwesenheit einer Äthyliden- Seitenkette geht aus dem Methyl- dublett bei 1,72ppm und dem bei 5,5ppm gelegenen Quartett des olefinischen Protons hervor. (Spinnentkopplung führt zu einem Singulett).



Bei 2,18ppm findet man das Signal einer Acetylgruppe deren Existenz am C-16 ist aber nicht vereinbar mit der Bruttoformel und der Bildung des Normacusin- B. Die ursprüngliche Annahme eines Enolacetats konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Aus den Resultaten muß daher angenommen werden, das Vinorin ein Grundgerüst besitzt, das erst durch Reduktion mit LiAlH_4 ein Sarpagin-Skelett bildet, wie es beim Vomilenin³⁾ beobachtet worden ist. Die somit ableitbare Struktur wurde von Kiang und Mitarb.⁵⁾ für das aus *Rauwolfia perakensis* entdeckte amorphe Alkaloid RP7, da durch Pyrrolyse Vellosoimin gebildet wird, vorgeschlagen. Die wenigen, bekannten physikalischen Angaben gestatten es jedoch nicht, Vinorin mit RP-7 zu identifizieren.

Die Verknüpfung von Vinorin mit Normacusin-B, dessen absolute Konfiguration bekannt ist⁴⁾, liegt somit auch die Konfiguration an den Asymmetriezentren C-3, C15 und C-5 als auch die Verknüpfung zum C-7 fest. Aus Dreiding Modellen geht ferner hervor, daß nur bei einer trans-Stellung der C-16-C17 Protonen mit einem Diederwinkel von 110° eine sehr kleine Kopplungskonstante möglich ist, wie sie im NMR-Spektrum deutlich wurde.

Damit sollte die Konfiguration des Vinorins der angeführten Stereoformel entsprechen.

Mit der Isolierung des Vinorins ist damit erstmals in Vinca minor ein Indolenin-Alkaloid aufgefunden worden, dessen Struktur zwischen der der Alkaloide vom Sarpagin und Ajmalin-Typ liegt.

- 1) L.D. Antonaccio, N.A. Pereira, B. Gilbert, H. Vorbrueggen, H. Budziki ewicz, J.M. Wilson, L.J. Durham, C. Djeressi J. Am. Chem. Soc. 84, 2161 (1962)
- 2) M. Rapoport, R.E. Moore J. Org. Chem. 27, 2981 (1962)
- 3) W.I. Taylor, A.J. Frey, A. Hofmann Helv. Chim. Acta 45, 611 (1962)
- 4) M.F. Bartlett, R. Sklar, W.I. Taylor J. Am. Chem. Soc. 82, 3790 (1966)
- 5) A.K. Kiang, S.K. Loh Tetrahedron 22, 3293 (1966)