

ZUR STRUKTUR DES DESOXYCYCLOBUXOXAZIN-A

R. Härtel und W. Döpke

Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin, DDR

E. Gründemann und G. Lehmann

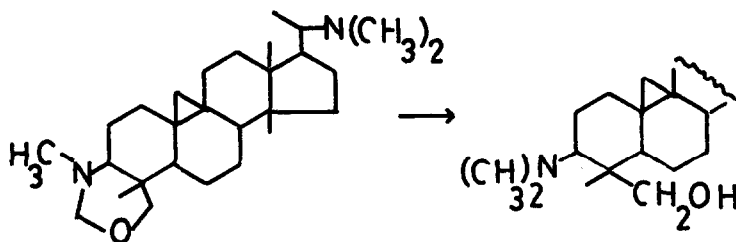
Institut für Organische Chemie der DADW, Berlin, DDR

(Received in Germany 18 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Bei der wiederholten Chromatographie der Fraktion der starken Basen eines Extraktes von *Buxus sempervirens*<sup>1)</sup> an  $Al_2O_3$ -neutral eluierten wir mit Benzol-Äther ein Gemisch von vier Alkaloiden, aus dem wir durch präparative Schichtchromatographie zwei Verbindungen mit den Rf-Werten 0,3 und 0,7 abtrennen konnten. Die Verbindung mit dem Rf-Wert 0,3 erwies sich durch Vergleich der physikalischen Konstanten als Cycloprotobuxin-C<sup>2)</sup>, während die Substanz mit dem Rf-Wert 0,7 mit keinem der bisher bekannten Alkaloide aus *Buxus sempervirens* identifiziert werden konnte und für das wir daher den Namen Desoxycyclobuxoxazin-A<sup>3)</sup> vorschlagen. Desoxycyclobuxoxazin-A,  $C_{28}H_{48}N_2O$ , Schmp.: 161-62°C,  $[\alpha]_D^{20} = 56^\circ$  (c= 0,2 Chlf.) weist in seinen IR-Spektren (Chloroform und KBr) Banden bei 3050 und  $1460\text{ cm}^{-1}$  auf wogegen die Absorptionen für Hydroxy- und NH-Funktionen fehlen. Das UV-Spektrum (Methanol) weist keine Absorption oberhalb 215 nm auf und aus dem Massenspektrum erhielten wir neben dem Ion  $M^+ = 428$  vor allem Spitzen bei  $M-15$ ,  $M-71$  sowie als Basis Spitze  $m/e$  72.

Aus dem 60 MHz-Kernresonanzspektrum wurden die folgenden Signale zugeordnet: 0,32 und 0,58  $\delta$  J=4 Hz (Cyclopropan), 1,14, 0,96, 0,93  $\delta$  (drei tertiäre Methylgruppen) 0,87  $\delta$  D, J=6,5 Hz (eine sek. Methylgruppe) 2,1  $\delta$  ( $C_3$ -N- $CH_3$ ) 2,2  $\delta$  ( $C_{20}$ -N( $CH_3$ )<sub>2</sub>), 3,12, 3,72  $\delta$  2D, J=10 Hz (C- $CH_2$ OR) 3,68, 4,43  $\delta$  2D, J= 8Hz (N- $CH_2$ -OR), die durch Verwendung von  $C_6D_6/CDCl_3=2:1$  besser aufgelöst werden konnten: 3,03, 3,76  $\delta$  (C- $CH_2$ OR) 3,52, 4,41  $\delta$  (N- $CH_2$ OR).

Aus diesen spektroskopischen Befunden konnte der folgende Strukturvorschlag abgeleitet werden:



Zur Beweisführung des Vorliegens eines Tetrahydrooxazinsystems wurde die reductive Öffnung des Tetrahydrooxazinringes mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>4)</sup> durchgeführt und ein Alkohol, dem auf Grund der NMR- und MS-Untersuchungen die voranstehend angegebene Struktur zukommt, erhalten (Schmp.:  $272^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = 60^\circ$ ,  $c=0,5$ ). Im KMR-Spektrum des Alkohols waren die Resonanzsignale für die  $\text{N-CH}_2\text{-OH}$  Gruppierung nicht mehr nachweisbar und nur ein AB-System bei 3,49 und 3,75  $\delta$  2D,  $J = 10\text{Hz}$  für die  $\text{C-CH}_2\text{OR}$ -Gruppierung festzustellen. Das erhaltene Reaktionsprodukt konnte bisher noch nicht nativ aufgefunden werden, so daß ein exakter Beweis der Stereochemie weiteren Arbeiten vorbehalten bleibt.

- 1) W. Döpke, R. Härtel, *Tetrah. Letters* 51, 4423 (1969)
- 2) S. M. Kupchan, E. Kurosawa *J. org. chem.* 6, 2046 (1965)
- 3) T. Nakano, S. Terao *J. chem. Soc.* 4537 (1965)
- 4) N. G. Gaylord: "Reduktion with Complex Metal Hydrides" Interscience, N. Y. 1956 S. 807