

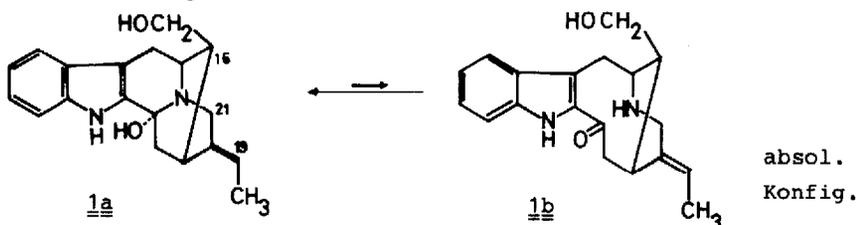
N-DEMETHYL-16-EPI-ACCEDIN, EIN NEUES ALKALOID AUS TABERNAEMONTANA ACCEDENS¹⁾

Hans Achenbach* und Egmont Schaller

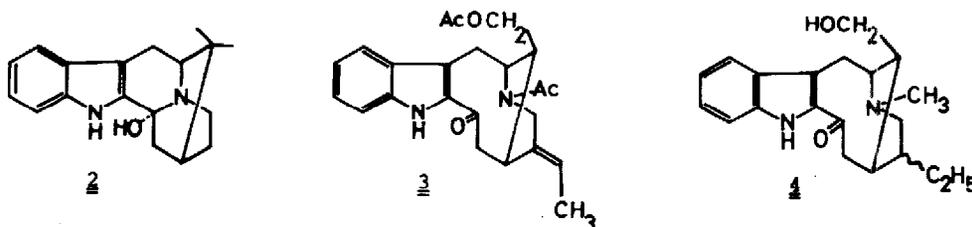
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

(Received in Germany 5 December 1975; received in UK for publication 22 December 1975)

Aus der Wurzelrinde von Tabernaemontana accedens fiel bei der Chromatographie der Fraktionen B 13-14 (insgesamt 220 mg)¹⁾ an Merckogel (OR-PVA 2000) und Kieselgel 40 ein neues Alkaloid (15 mg) an - C₁₉H₂₂N₂O₂; Schmp. 170-172°C; [α]_D²⁰ +50° (c=0.06 in CHCl₃) - für das Formel 1 abgeleitet wurde:



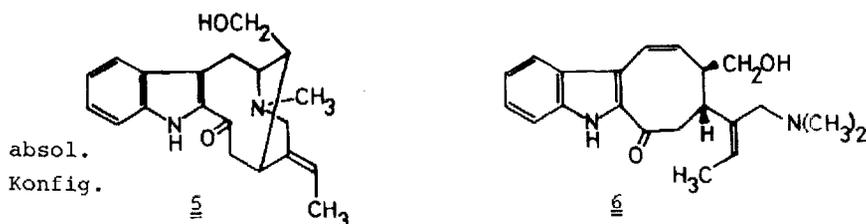
Das Massenspektrum [m/e 310(M⁺, 59%), m/e 309(8), m/e 293(24), m/e 279(34), m/e 185(70), m/e 184(100)] ist mit dem Grundgerüst 2 eines Alkaloids vom Typ des Voacarpins²⁾ korrelierbar^{1,2,3)}. Aus dem UV-Spektrum (MeOH) - λ_{max} (lg ε) 224 (4.25), 282(3.86), 290(3.78), 315 nm (3.15) - und dem ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) - δ 9.56 (>N_(b)H), δ 9.37 (>N_(a)H) - muß auf das Vorliegen des Gleichgewichtes 1a ⇌ 1b geschlossen werden mit ca. 10% der 2-Acy lindol-Form 1b in MeOH und ca. 25% in CHCl₃ (bei Raumtemperatur).



¹H-NMR-spektroskopisch läßt sich eine Äthyliden-Gruppe nachweisen, die im Hinblick auf die Kopplungsverhältnisse der geminalen Protonen an C-21 (δ 4.08 u. 3.01, J=15Hz) nur an C-20 lokalisiert sein kann¹⁾.

In Übereinstimmung mit dem Grundgerüst 2 ist die Umsetzung von 1 zur Diacetyl-Verbindung 3 [IR: ν 3440(NH), 1730 (Acetyler), 1635 cm^{-1} (tert.Amid; 2-Acylindol)] mit einem geänderten und jetzt für 2-Acylindole typischen UV-Spektrum: λ_{max} 316 und 238 nm⁴⁾.

Reduktive Methylierung von 1 [$\text{CH}_2\text{O}/\text{H}_2/\text{Pd}(10\% \text{ auf C})$ in Dioxan/ H_2O (1:1)] liefert als Hauptprodukt 4, das mit $\text{Ac}_2\text{O}/\text{py}$ ein Monoacetyl-Derivat bildet. Wir leiten die in 4 am C-16 angegebene Konfiguration aus der sehr leichten Hydrierbarkeit der Äthylidendoppelbindung im Zuge der reduktiven Methylierung ab und aus dem Befund, daß mit 1 unter den Bedingungen der Säurekatalyse keine Cycloisomerisierung erfolgt¹⁾. 4 ist identisch (UV,MS,DC, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$) mit Dihydroaffinin, das neben Tetrahydroaffinin bei der katalytischen Hydrierung von Affinin (5)⁵⁾ anfiel.



Die Konfiguration am C-19 und die absolute Konfiguration des neuen Alkaloids wurde durch Hofmann-Abbau bestätigt: Nach Umsetzung von 1 mit CH_3J (THF/RT/2h) und dann NaOCH_3 (MeOH/RT/12h)⁶⁾ erhielt man ein einheitliches Produkt [Schmp. 219-220°C; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -42^\circ$ (c=0.1 in CHCl_3)], das mit dem Produkt der gleichen Reaktionsfolge aus 5 identisch war, für das wir Struktur 6 diskutieren⁶⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1) H.Achenbach und E.Schaller, Chem.Ber. 108, 3842 (1975).
- 2) M.Denayer-Tournay, J.Pecher, R.H.Martin, M.Friedmann-Spiteller und G.Spiteller, Bull.Soc.Chim.Belg. 74, 170 (1965).
- 3) M.Hesse, in Fortschritte der Massenspektrometrie Bd. 1 'Indolalkaloide' (Herausgeber: H.Budzikiewicz), S. 161, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 4) J.A.Weisbach und B.Douglas, Chem.Ind.(London) 1965, 623 und 1966, 233.
- 5) M.P.Cava, S.K.Talapatra, J.A.Weisbach, B.Douglas, R.F.Raffauf und O.Ribeiro, Chem.Ind.(London) 1964, 1193.
- 6) S.z.B.: U.Renner, D.A.Prins, A.L.Burlingame und K.Biemann, Helv.Chim.Acta. 46, 2186 (1963).