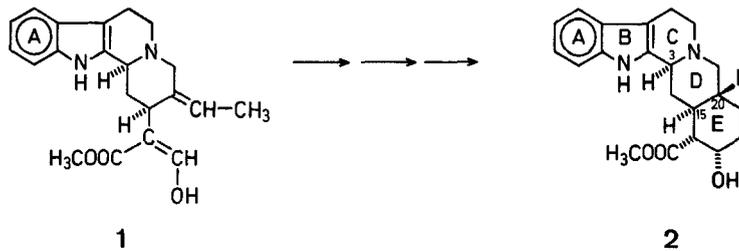


Aufbau des Yohimbin-Grundgerüsts aus dem Corynanthe-Typ

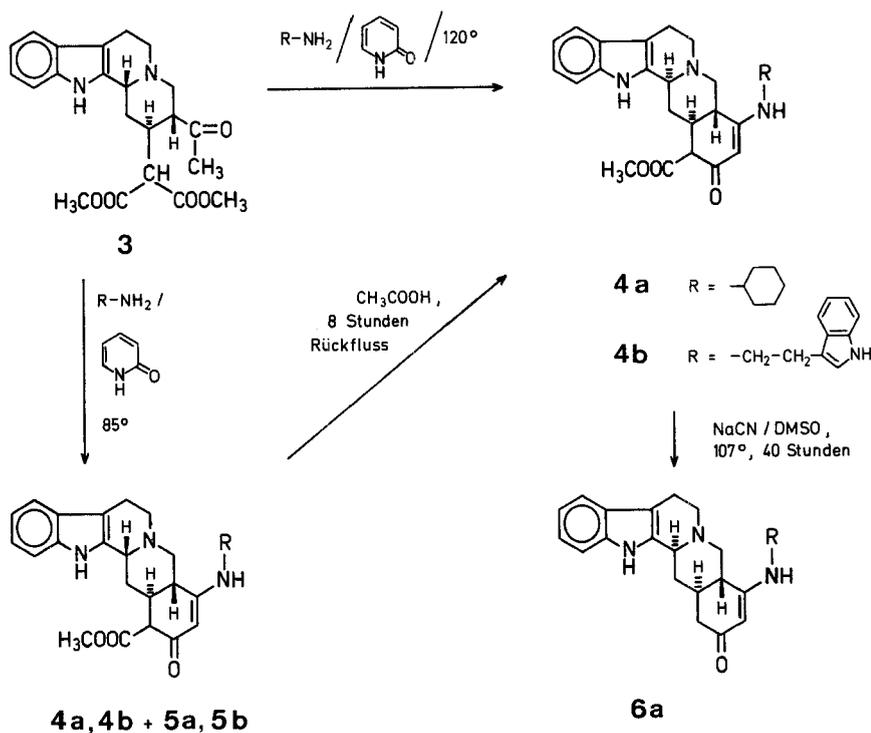
E. WINTERFELDT und H. RIESNER

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin*

Nachdem das Geissoschizin (**1**) – ein typischer Vertreter der Corynanthein-Serie der Indol-Alkaloide – als zentrale biogenetische Vorstufe in dieser Verbindungsklasse erkannt worden ist¹, wird es interessant, aus Vorstufen dieser Art den carbocyclischen Ring E des Yohimbins (**2**) aufzubauen²:

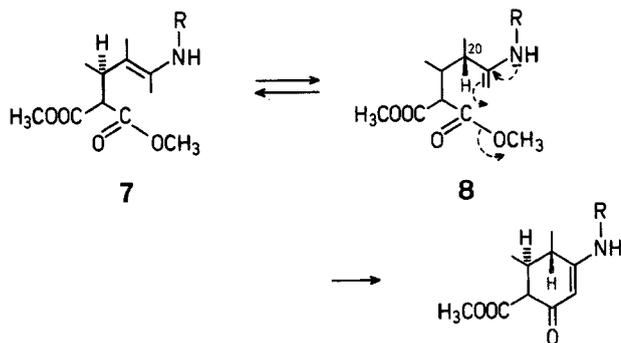


Ausgehend vom Ketoester **3** ist diese Cyclisierung jetzt gelungen. Während unter den zur Synthese des Ketoesters angewendeten Bedingungen der Michael-Addition (Behandlung mit Alkoholat bei 90°) keine Cyclisierung beobachtet wird, wandeln primäre Amine unter der katalytischen Wirkung von α -Pyridon⁴ **3** glatt in das Enamin **4** um:



Bei 85° bleibt die *cis*-Konfiguration an C-3 zum Teil erhalten (**5**) ($\tau = 5,2$, keine Bohlmann-Bande im IR-Spektrum); bei 120° erfolgt Isomerisierung zum *trans*-Isomeren **4** (kein 3-H-Signal bei $\tau < 6,2$, Bohlmann-Banden im IR-Spektrum). Die Verbindungen vom Typ **4**, **5** und **6** sind außerdem charakterisiert durch das Fehlen des Signals der Acetylgruppe im NMR-Spektrum sowie durch das Auftreten eines Enamin-Protons und der entsprechenden UV-Absorption.

Als Zwischenprodukt ist das Enamin **8** (\rightleftharpoons **7**) anzunehmen, das in der folgenden Weise durch unelephilen Angriff auf die Estergruppe des Malonyl-Restes cyclisiert:



Es ist noch offen, ob überhaupt und in welchem Maß **7** am Gleichgewicht beteiligt ist (sterische Hinderung). Auf jeden Fall sollte, auch wenn die Konfiguration an C-20

intermediär angetastet wird, die thermodynamisch stabilere *trans*-Konfiguration von **3** auch in **8**, **4** und **5** erhalten bleiben.

Alle beschriebenen Substanzen sind durch zufriedenstellende Analysen sowie die Struktur beweisende IR-, UV-, NMR- und massenspektroskopische Daten belegt.

Vorschrift zur Cyclisierung: Verbindung **3** (350 mg) und Tryptamin (100 mg) wurden mit α -Pyridon (500 mg) 90 Min. auf 85° erhitzt. Man nahm in Dichlormethan auf, schüttelte mit Wasser das Pyridon aus und trennte die Basen chromatographisch.

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. R. Tschesche zum 65. Geburtstag gewidmet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für entscheidende finanzielle Förderung dieser Arbeit dankbar.

* Neue Adresse: Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, D-3, Hannover, Schneiderberg 1-B.

- ¹ A. R. BATTERSBY, E. S. HALL, Chem. Commun. **1969**, 793.
- A. I. SCOTT, P. C. CHERRY, A. A. QUERESHI, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4932 (1969).
- ² F. E. ZIEGLER, J. G. SWEENEY, J. Org. Chem. **34**, 3545 (1969).
- ³ E. WINTERFELDT, A. J. GASKELL, T. KORTH, H. E. RADUNZ, M. WALKOWIAK, Chem. Ber. **102**, 3558 (1969).
- ⁴ Über die wichtige Rolle dieses interessanten bifunktionellen Katalysators berichtete P. R. RONY, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6090 (1969).