

SUMMARY

The preparation of the DIELS-ALDER adduct of 1,4-naphthoquinone and 5,5-dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadiene is described and it is further shown how this adduct may be transformed into 1,2,3,4-tetrachloroanthraquinone (30%), 1,2,3,4-tetrachloro-9-anthrone (75%) and 2,3,4-trichloroanthraquinone-1-carboxylic acid methylester (84%).

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

53. Über die Struktur des Tuboflavins

von Christl Kump, J. Seibl und H. Schmid

4. Mitteilung über *Pleiocarpa-Alkaloide*¹⁾

(16. I. 63)

Bei der Weiterführung unserer Untersuchungen über die Alkaloide von *Pleiocarpa* isolierten wir aus der Rinde von *Pleiocarpa tubicina* STAPF (*Pl. pycnantha* K. SCHUM. STAPF, var. *tubicina* STAPF PICHON) ein neues Alkaloid. Die als Tuboflavin (I) bezeich-

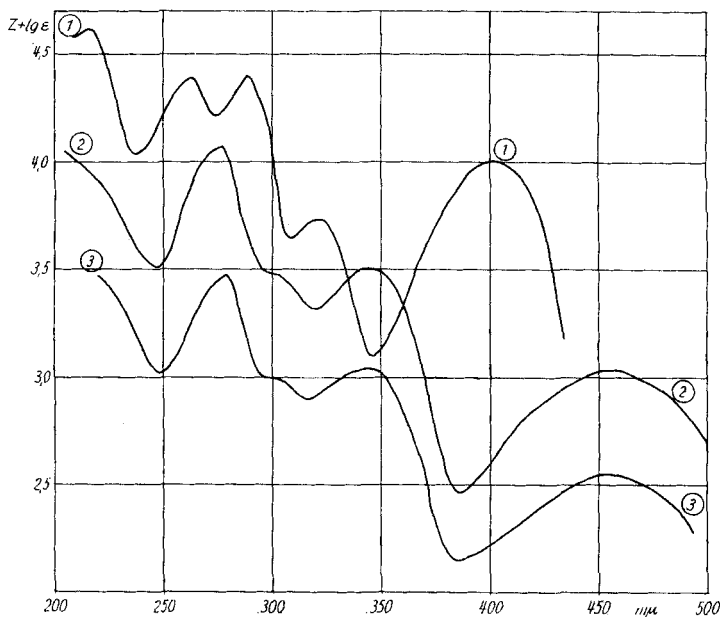


Fig. 1. UV.-Spektren

Kurve 1: Tuboflavin in 96-proz. Alkohol, $z = 0$

Kurve 2: Tuboflavin in 0,05 N wässriger Salzsäure, $z = -0,5$

Kurve 3: Tuboflavin-methojodid in 96-proz. Alkohol, ϵ unbekannt

¹⁾ 3. Mitteilung: CH. KUMP & H. SCHMID, *Helv.* **45**, 1090 (1962).

nete, optisch inaktive Substanz kristallisiert in gelben Nadeln vom Smp. 207–208°. Sie fluoresziert im UV. grünlichgelb und besitzt das in Fig. 1 wiedergegebene UV.-Spektrum. Nach dem Massenspektrum (Molekel-Ion bei 248) und der Analyse ist dem Tuboflavin die Summenformel $C_{16}H_{12}ON_2$ zuzuschreiben. Die intensive IR.-Carbonylbande bei 1616 cm^{-1} (KBr) deutet darauf, dass der Sauerstoff in einem Pyridon- oder verwandten System vorliegt (vgl. z. B. $\nu_{C=O}$ von N-Methyl-chinolon-(2) und N-Methyl-chinolon-(4) bei 1629 cm^{-1} bzw. 1618 cm^{-1}). Die beiden Stickstoffatome sind tertiär. Im IR. und NMR. fehlen NH-Banden (siehe auch exper. Teil); mit Methyljodid ent-

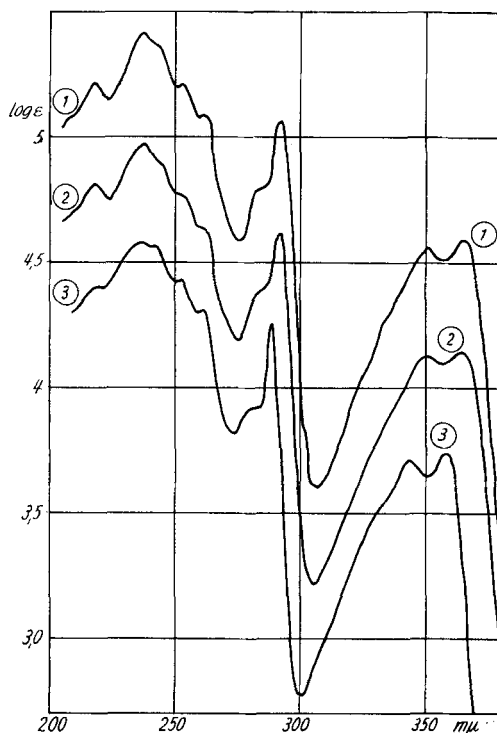


Fig. 2. UV.-Spektren in 96-proz. Alkohol

- Kurve 1: Langsamer wanderndes $LiAlH_4$ -Reduktionsprodukt von Tuboflavin, ϵ unbekannt
 Kurve 2: Rascher wanderndes $LiAlH_4$ -Reduktionsprodukt von Tuboflavin, ϵ unbekannt
 Kurve 3: *ind.*-N-Methylharman

stand eine quartäre Verbindung, deren UV.-Spektrum demjenigen von Tuboflavin in verdünnter Säure entspricht (Fig. 1). Ferner liess sich das Alkaloid mit Essigsäureanhydrid und Pyridin nicht acetylieren. Das 60-MHz-Protonenresonanzspektrum ($CDCl_3$)²⁾ zeigt nur die Signale einer aromatisch gebundenen Äthylgruppe (bei 2,80 ppm zentriertes Methylenquartett ($J = 7,5\text{ Hz}$) und bei 1,32 ppm zentriertes Methyltriplett ($J = 7,5\text{ Hz}$)) sowie die Signale von sieben aromatischen Protonen.

²⁾ Die NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN-A-60-Gerät aufgenommen. Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan = 0.

Infolge der sehr kleinen zur Verfügung stehenden Menge von Tuboflavin (43 mg) konnten nur wenige Abbaureaktionen mit jeweils kleinsten Substanzmengen ausgeführt werden. Reduktion von Tuboflavin mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran lieferte zwei dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel; Chloroform-Methanol) trennbare, im UV. blau fluoreszierende Stoffe. Die langsamer wandernde Substanz zeigte im Massenspektrum ein Molgewicht von 252, das der Summenformel $C_{16}H_{16}ON_2$ entspricht. Die UV.-Spektren der beiden Substanzen in neutraler und saurer Lösung entsprechen bis auf eine geringe Rotverschiebung der langwelligen Maxima dem UV.-Spektrum des *ind.*-N-Methylharmans³⁾ (Fig. 2 und 3). Daraus ergibt sich, dass Tuboflavin ein wahrscheinlich am $N_{(a)}$ alkyliertes β -Carbolinderivat darstellt.

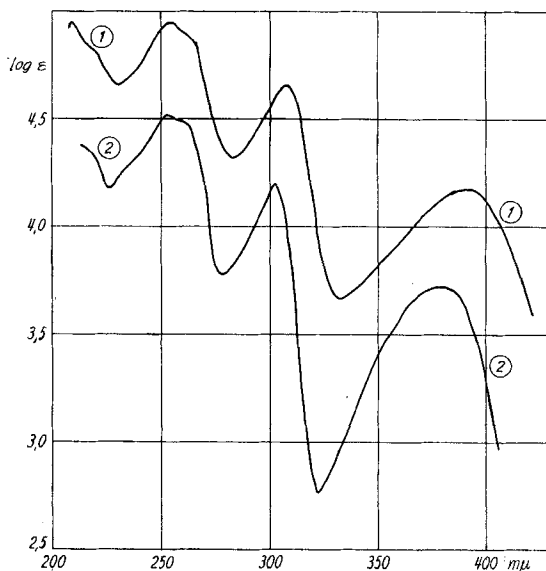


Fig. 3. UV.-Spektren

Kurve 1: Reduktionsprodukt II in 0,05 N wässriger Salzsäure, ϵ unbekannt

Kurve 2: *ind.*-N-Methylharman in 0,05 N alkoholischer Salzsäure

Beim Erhitzen von Tuboflavin mit 1N Kalilauge und nachfolgendem Verestern des Reaktionsprodukts mit methanolischer Salzsäure entstand ein kristallines Produkt. Das Massenspektrum zeigt das Molekulargewicht von 226. Die Ionensignale bei den Massenzahlen 194, 168, 167, 166, 140, 139 und die metastabilen Ionen bei den Massenzahlen 143,5, 142,5, 125, 116,5 machen wahrscheinlich, dass es sich hierbei um ein 1- oder 3-Carbomethoxy- β -carbolin handelt.

Den in der Literatur bereits beschriebenen β -Carbolincarbonsäure-(1)-methylester (III)^{4) 5) 6)} haben wir in etwas abgeänderter Weise aus Benzylidenharman dargestellt. Der synthetische Ester war in allen Eigenschaften (Massenspektrum, UV.-Spektrum

³⁾ H. BICKEL, H. SCHMID & P. KARRER, *Helv.* 38, 649 (1955).

⁴⁾ W. O. KERMACK, W. H. PERKIN & R. ROBINSON, *J. chem. Soc.* 779, 1602 (1921).

⁵⁾ H. F. HAYNES, E. R. NELSON & J. R. PRICE, *Austral. J. sci. Res. A.* 5, 387 (1952).

⁶⁾ E. R. NELSON & J. R. PRICE, *Austral. J. sci. Res. A.* 5, 563 (1952).

(Fig. 4) und IR.-Spektrum, Dünnschichtchromatogramm und Misch-Smp.) mit dem Abbauprodukt von Tuboflavin identisch.

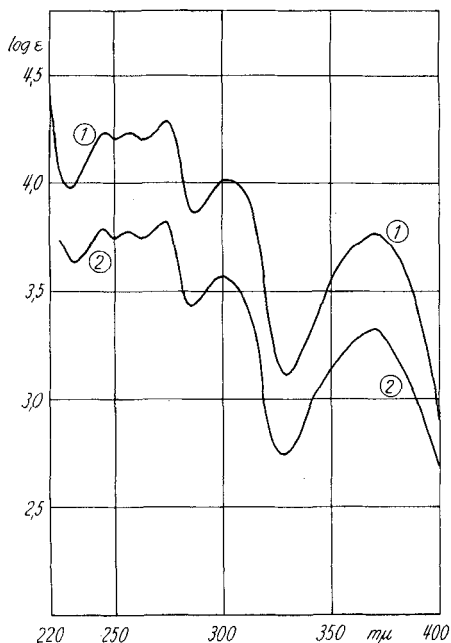
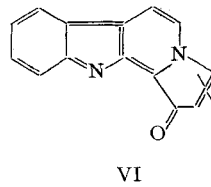
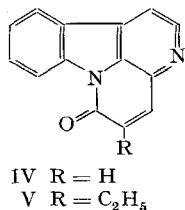
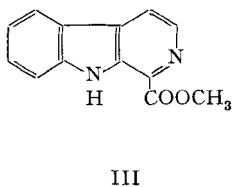
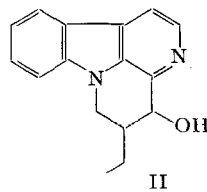
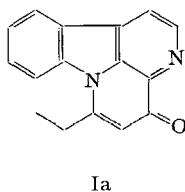
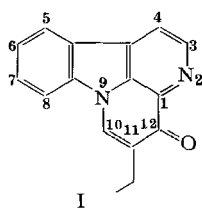


Fig. 4. UV.-Spektren in 96-proz. Alkohol

Kurve 1: β -Carbolincarbonsäure-(1)-methylester

Kurve 2: Abbauprodukt aus Tuboflavin, ϵ unbekannt

Auf Grund dieser Befunde scheidet für Tuboflavin zunächst die Formel V aus: Canthinon (IV) gibt beim Behandeln mit Alkali ein Acrylsäurederivat, das mit Säure wieder zum Ausgangsalkaloid cyclisiert wird⁵⁾. Ausserdem zeigt Canthinon ein anderes UV.-Spektrum als Tuboflavin⁵⁾.



Aus folgenden Gründen fällt auch die Formel VI weg: Anhydroniumbasen aus quartären β -Carboliniumsalzen absorbieren wesentlich längerwellig als Tuboflavin. (Die Anhydroniumbase von $N_{(b)}$ -Methyl-norharman z. B. zeigt das langwellige Maximum bei ca. $440\text{ m}\mu$ ⁷⁾. Protonisierung einer Verbindung der Struktur VI würde eine hypsochrome Verschiebung der UV.-Absorption bewirken, unabhängig davon, ob das $N_{(a)}$ -Atom oder der Sauerstoff protonisiert würde. Das Spektrum von Tuboflavin erleidet aber auf Säurezusatz eine bathochrome Verschiebung, die beim langwelligen Maximum $50\text{ m}\mu$ beträgt (Fig. 1). Schliesslich zeigt die Isolierung des β -Carbolinderivats II bei der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von Tuboflavin, dass das $N_{(b)}$ -Atom im Alkaloid nicht substituiert ist.

Für Tuboflavin bleiben somit nur mehr die Formeln I und Ia übrig. Die Analyse der Aromatenregion des 100-MHz-NMR.-Spektrums (CDCl_3)⁸⁾ des Alkaloids gibt der Formel I den Vorzug (Fig. 5). Das bei $9,00\text{ ppm}$ zentrierte Dublett ($J = 4,5\text{ Hz}$; 1 H) ist dem Proton am C-3 zuzuordnen, das mit dem Nachbarn am C-4 koppelt, dessen

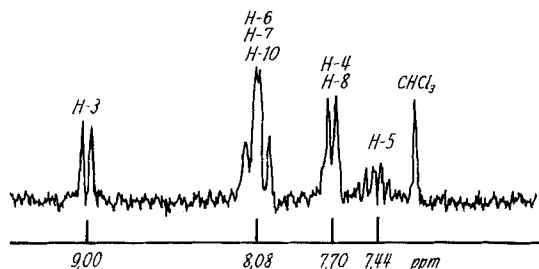


Fig. 5. 100-MHz-NMR.-Spektrum von Tuboflavin in CDCl_3 im Bereich von ca. $7\text{--}9,5\text{ ppm}$

Signal bei ca. $7,70\text{ ppm}$ beobachtet wird. Das bei $7,44\text{ ppm}$ zentrierte Signal mit Quartettstruktur (1 H), dessen Intensitätsverteilung eine Kopplung mit Protonen, deren Absorption bei $7,70\text{ ppm}$ liegt, ausschliesst, kann dem Proton an C-5 oder C-8 zugeteilt werden. Da dem zwei Protonen entsprechenden Signal bei $7,70$ ausser dem Proton an C-4 noch ein weiteres Aromatenproton zuzuschreiben ist, kann es sich bei letzterem nur um das Proton an C-8 bzw. an C-5 handeln; es sind dies nämlich die einzigen Protonen am Benzolring, die keine nennenswerte Spin-Spin-Kopplung geben sollten. Das Signal bei $8,08\text{ ppm}$ (3 H) stammt dann von den Protonen an C-6 und C-7 sowie an C-10 in Formel I bzw. C-11 in Formel Ia. Für die beiden Protonen an C-6 und C-7 kann man eine ähnliche Resonanzposition erwarten. Damit wird das Quartett-signal bei $7,70\text{ ppm}$ zum X-Teil eines ABX-Spektrums, aus welchem nur die Summe J_{AX} und J_{BX} als Trennung der beiden äussersten starken Linien abgelesen werden kann. Der beobachtete Wert von ca. 12 Hz steht mit der Summe einer Orthokopplung ($8\text{--}10\text{ Hz}$) und einer Metakopplung ($2\text{--}4\text{ Hz}$) im Einklang. Das Signal des im Pyridon-teil des Tuboflavin haftenden Protons kann daher nur in dem bei $8,08\text{ ppm}$ lokalisierten Multiplett untergebracht werden. Die grosse chemische Verschiebung dieses Protons ist mit der Struktur Ia unvereinbar. Die Resonanzpositionen²⁾ der Protonen an C-3 in Chinolon-(2) bzw. N-Methylchinolon-(2) liegen bei $6,72$ bzw. $6,63\text{ ppm}$, die

⁷⁾ M. SCHWARZ & E. SCHLITTLER, *Helv.* **34**, 629 (1951).

⁸⁾ Die Aufnahme erfolgte mit einem VARIAN-HR-100 (MHz)-Gerät, mit $1,2\text{ mg}$ Substanz in ca. $0,1\text{ ml}$ CDCl_3 , unter Verwendung einer VARIAN-Mikrozelle.

Positionen der Protonen an C-4 bei 7,80 bzw. 7,62 ppm. Im Chinolon-(4) und seiner N-Methylverbindung betragen die chemischen Verschiebungen für die Protonen an C-3 6,37 bzw. 6,18 ppm, für die Protonen an C-2 zwischen 7,3–7,8 bzw. 7,45 ppm. Das Pyridonproton in Tuboflavin (8,08 ppm) ist daher β -ständig zur Carbonylgruppe angeordnet. Durch die Anisotropiewirkung des benachbarten Benzolkernes erfährt es eine zusätzliche Verschiebung nach kleinen Feldstärken.

Der Abbau von Tuboflavin zum Ester III ist mit der Formel I im Einklang. Als Zwischenprodukt tritt vermutlich 1-(1'-Oxo-2'-formyl-butyl)- β -carbolin auf; infolge der sehr kleinen Mengen konnte der abgespaltene Butyraldehyd nicht gefasst werden. Auch eine direkte Fragmentierung von I in β -Carbolincarbonsäure-(1) und Butin-(1) erscheint möglich.

Versuche zur Synthese des Alkaloids sind im Gange.

Wir danken den Herren Drs. E. SEEBECK und D. STAUFFACHER der Firma SANDOZ AG, Basel, für das Pflanzenmaterial und für die Herstellung der Extrakte aus *Pl. tubicina*. Sehr zu danken haben wir Herrn Dr. LEROY JOHNSON, Palo Alto, für die Aufnahme und die Diskussion des 100-MHz-NMR.-Spektrums von Tuboflavin. Ferner danken wir den Herren Drs. W. v. PHILIPSBORN und R. BARNER für Aufnahmen von 60-MHz-NMR.-Spektren. CH. KUMP dankt der Firma SANDOZ für ein Stipendium. Die Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG unterstützt.

Experimenteller Teil⁹⁾

Isolierung von Tuboflavin. Das Alkaloid wurde aus der Rinde von *Pleiocarpa tubicina* gewonnen. Die Bereitung des Extrakts und seine grobe Vortrennung in Neutralteile und verschiedene basische Fraktionen wurde bereits beschrieben¹⁾. Ebenfalls schon kurz beschrieben wurde die erste Chromatographie von 150 g «schwache Basen 1». Die Fraktionen 60–88 (16 g) dieses Chromatogramms wurden nun an 400 g neutralem Aluminiumoxid (WOELM, Aktivität III) adsorbiert. Eluiert wurde mit Hexan-Äther (5:1), Äther und Äther-Methanol (30:1 bis 4:1), wobei man insgesamt 250 Fraktionen zu je 20 ml auffing. Das Tuboflavin war in den mit Äther-Methanol (4:1) eluierten Fraktionen 213–250 (5,35 g) enthalten. Die früheren Eluate enthielten neben etwas Pleiocarpin, Pleiocarpinin und Kopsinin die beiden Lactamalkaloide Pleiocarpinilam und Kopsinilam sowie ein neues, bisher noch nicht untersuchtes Alkaloid «R₃». Durch wiederholte Chromatographie der erwähnten 5,35 g an Kieselgel (MERCK, 0,05–0,2 mm) mit Äther-Methanol (10:2) und Chloroform-Methanol (50:1) liess sich neben R₃ chromatographisch reines Tuboflavin erhalten. Zur Reinigung wurde die Base zweimal aus Aceton-Pentan umkristallisiert und bei 160–170° (Luftbad) unter 0,001 Torr sublimiert. Das Alkaloid bildet gelbe Nadeln, die ohne Zersetzung bei 207–208° schmelzen.

C₁₆H₁₂ON₂ (248,27) Ber. C 77,40 H 4,87 N 11,28% Gef. C 77,76 H 5,24 N 10,82%

Massenspektrometrisch ermitteltes Molekulargewicht: 248. $[\alpha]_D = 0^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,00$; Pyridin). Das Alkaloid liess sich mit Pyridin und Essigsäureanhydrid (90°, 5 Std.) nicht acetylieren.

UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol): λ_{max} : 401 (3,97), 323 (3,71), 289 (4,38), 264 (4,37), 215 (4,59); λ_{min} : 347 (3,09), 308 (3,63), 274 (4,20), 238 (4,01). Das Spektrum erfuhr in 0,05 N methanolischer Kalilauge keine Veränderung. In 0,05 N wässriger Salzsäure wurden folgende Extrema beobachtet: λ_{max} : 460 (3,52), 345 (4,01), 277 (4,57); λ_{min} : 387 (2,96), 320 (3,82), 248 (4,01); Schulter: 305 (3,96). In 5 N Salzsäure traten die Extrema bei denselben Wellenlängen auf. – IR.-Spektrum und NMR.-Spektrum: siehe theoretischer Teil.

⁹⁾ Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch destilliert. Alle Aufarbeitungen wurden mit Hilfe von Dünnschichtchromatogrammen an Kieselgel G (MERCK), mit Chloroform, das 7–10% Methanol enthielt, kontrolliert. Zur Sichtbarmachung der Flecke und ihrer Charakterisierung diente Kaliumjodoplatinat-Lösung (Helv. 35, 29 (1952)). UV.-Spektren in $m\mu$ (log ϵ).

¹⁰⁾ Einwaage 60 γ !

Tuboflavin-methojodid. 1,9 mg Tuboflavin in einem Tropfen Methanol wurden mit 0,5 ml Methyljodid in einem zugeschmolzenen Röhrchen 10 Std. auf 70° erhitzt. Anschliessend wurde eingedampft, der Rückstand mit Äther gewaschen und die rotbraunen Kristallnadeln aus Methanol-Äther und vorsichtig aus Methanol-Aceton umkristallisiert. Smp. 210–212° (Zers.). – UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol)¹⁰: $\lambda_{\max}$: 455 (3,63), 340 (3,13), 278 (4,57); $\lambda_{\min}$: 385 (3,24), 316 (3,99), 248 (4,11); Schulter: 303 (ca. 4,09). Das Spektrum wurde auf Zusatz von Säure nicht verändert.

Beim Erhitzen des Methojodids zum Schmelzen, gefolgt von Hochvakuumsublimation, bildete sich Tuboflavin zurück. Die tertiäre Base hat man durch Dünnschichtchromatographie sowie durch Smp. und Misch-Smp. identifiziert.

Deuterierungsversuch mit Tuboflavin. Eine gesättigte Lösung von Tuboflavin in Tetrachlorkohlenstoff hat man dreimal mit D₂O ausgeschüttelt. In der NH-Region erlitt dabei das Spektrum keine Veränderung. (Beim Carbazol konnte bei einem Kontrollversuch mit D₂O die NH-Bande bei 3509 cm⁻¹ vollständig zum Verschwinden gebracht werden.)

Katalytische Hydrierung von Tuboflavin. 1,40 mg Tuboflavin in 5 ml 2N Schwefelsäure hat man mit 20 mg Platinoxid (HERAEUS) bei 25° und 704 Torr Wasserstoffdruck hydriert. Es wurden insgesamt während 2,5 Std. 1,218 ml (9,1 Mol.) Wasserstoff aufgenommen. Anschliessend wurde die Hydrierlösung stark ammoniakalisch gemacht und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 110° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 Torr destilliert. Das massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewicht des öligen Destillats betrug 248, der Summenformel C₁₆H₂₈N₂ entsprechend. – Mit Pd-Mohr nahm Tuboflavin in Alkohol keinen Wasserstoff auf.

Reduktion von Tuboflavin mit Lithiumaluminiumhydrid. 2,6 mg Tuboflavin in reinem Tetrahydrofuran erwärmte man mit wenig Lithiumaluminiumhydrid 12 Std. unter Rückfluss, wonach die Lösung farblos war. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wässriger Kaliumnatriumtartrat-Lösung versetzt und erschöpfend mit Chloroform ausgeschüttelt. Der eingedampfte Chloroformauszug wurde auf grossen Kieselgelplatten mit Chloroform-Methanol (10:1) chromatographiert. Man erhielt zwei im UV. blau fluoreszierende Streifen mit Rf-Werten, die etwa 2/3 von dem des Tuboflavins entsprachen. Beide Substanzen wurden von der Platte isoliert und nach der üblichen Aufarbeitung bei 140–160° (Luftbad) unter 0,001 Torr sublimiert. Die UV.-Spektren der Substanzen sind im theoretischen Teil aufgeführt. Die langsamer wandernde Substanz zeigte im Massenspektrum ein Molekulargewicht von 252, der Summenformel C₁₆H₁₆ON₂ entsprechend.

Laugespaltung von Tuboflavin. 1 mg Tuboflavin in 2 ml 1N wässriger Kalilauge in einigen Tropfen Dioxan wurde 4 Std. auf 80° erhitzt. Nach dieser Zeit liess sich dünn-schichtchromatographisch kein Tuboflavin mehr nachweisen. Anschliessend wurde mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit verd. Ammoniak schwach alkalisch gestellt und unpolares Material durch Extraktion mit Chloroform entfernt. Die wässrige Phase wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Vakuum eingedampft und der getrocknete Rückstand nach Zusatz von 5 ml Methanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nun wurde wiederum eingedampft, der Rückstand nach Versetzen mit wässrigem Ammoniak mit Chloroform ausgezogen und der eingedampfte Chloroformauszug bei 100° (Badtemperatur) unter 0,001 Torr sublimiert. Man erhielt ca. 0,4 mg Kristalle. – Ein zweiter Ansatz wurde in derselben Weise mit 2,5 mg Tuboflavin ausgeführt. Ausbeute ca. 1,1 mg. Das durch mehrmalige Sublimation gereinigte Produkt schmolz bei 165–167°. Der Misch-Smp. mit β -Carbolincarbonsäure-(1)-methylester vom Smp. 168° war nicht erniedrigt. Auch die übereinstimmenden UV.-, IR.- und Massen-Spektren zeigten die Identität des Abbauproduktes mit dem synthetischen β -Carbolincarbonsäure-(1)-methylester.

Benzylidenharman. 102 mg Harman hat man mit 2 ml Benzaldehyd drei Std. auf 150–160° erhitzt. Danach liess sich in der stark gelb gefärbten Reaktionslösung dünn-schichtchromatographisch kein Harman mehr nachweisen. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit verd. Ammoniak und Chloroform behandelt. Den eingedampften Chloroformauszug hat man an Kieselgel mit Chloroform-Methanol (10:1) chromatographiert. Die gelbe Benzalverbindung wurde bei 170–190° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 Torr sublimiert und aus Aceton-Pentan umkristallisiert. Smp. der hellgelb gefärbten Blättchen 205°. Ausbeute: 90 mg.

C₁₉H₁₄N₂ (270,32) Ber. C 84,42 H 5,22 N 10,38% Gef. C 84,25 H 5,27 N 10,46%

β-Carbolincarbonsäure-(1)-methylester. 81 mg der Benzalverbindung in 10 ml Aceton wurden bei 0° allmählich mit einer Lösung von 126 mg Kaliumpermanganat in Aceton behandelt. Nach Zusatz von Wasser und Einleiten von Schwefeldioxid zwecks Lösung des Braunsteins wurde eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und zur Abtrennung der Benzoesäure erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Darauf wurde die wässrige Phase wieder eingedampft und der getrocknete Rückstand mit abs. Methanol unter Einleiten von Chlorwasserstoff 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nun wurde nochmals eingedampft, der Rückstand zwischen wässrigem Ammoniak und Chloroform verteilt und der Chloroformauszug in üblicher Weise aufgearbeitet. Durch Umkristallisieren aus Aceton-Pentan und Sublimation bei 80–100° (Luftbadtemperatur) unter 0,001 Torr erhielt man den Ester in Form von Nadeln mit dem Smp. 168°. Ausbeute: 25 mg.

$C_{13}H_{10}O_2N_2$ (226,23) Ber. C 69,01 H 4,46 N 12,38% Gef. C 68,75 H 4,55 N 12,04%

UV.-Spektrum (96-proz. Alkohol): λ_{max} : 372 (3,77), 300 (4,01), 274 (4,28), 258 (4,23), 246 (4,23); λ_{min} : 330 (3,11), 286 (3,86), 264 (4,20), 250 (4,21), 230 (3,98).

1-Hydroxymethyl-*β*-carbolin. 2,9 mg des vorher beschriebenen Esters in 5 ml Äther hat man in üblicher Weise mit Lithiumaluminiumhydrid bei 20° reduziert und unter Zusatz von Seignettesalzlösung aufgearbeitet. Das aus Methanol-Äther und Aceton-Pentan umkristallisierte Reduktionsprodukt schmolz nach zweimaliger Hochvakuumsublimation (140–150° Badtemperatur) bei 229–231°. Ausbeute der schwach gelblichen Prismen: 2 mg. Die Verbindung zeigt in Alkohol und verd. Säure praktisch das UV.-Spektrum von Harman.

$C_{12}H_{10}ON_2$ (198,22) Ber. C 72,71 H 5,09% Gef. C 72,83 H 5,33%

Die Massenspektren wurden auf einem AEI-Instrument Modell MS-2-H bei 70 V Elektronenspannung und Temperaturen von 170° aufgenommen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Struktur I des in sehr kleiner Menge in den Wurzeln von *Pleiocarpa tubicina* STAPF vorkommenden gelben Indolalkaloids Tuboflavin wurde durch Abbaureaktionen und mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität,
und Physik.-Chem. Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule

54. Die Cardenolide von *Gongronema gazense* (S. MOORE) BULLOCK

Glykoside und Aglykone, 246. Mitteilung¹⁾

von M. L. Lewbart, W. Wehrli und T. Reichstein

(17. I. 63)

Gongronema gazense (S. MOORE) BULLOCK^{1a)} ist eine im Südosten Afrikas heimische Asclepiadacee, die vor Sammlung des hier beschriebenen Materials nur einmal²⁾ gefunden wurde, und zwar im Januar 1907 von C. F. M. SWYNNERTON in Mozambique. Nach orientierenden Vorversuchen³⁾ ist sie reich an Cardenolid-Glykosiden. Hier wird eine erste chemische Analyse beschrieben.

¹⁾ 245. Mitteilung: P. ST. JANIAC *et al.*, *Helv.* 46, 374 (1963).

^{1a)} A. A. BULLOCK, Notes on African Asclepiadaceae IX, *Kew Bulletin* 15, 193 (1961).

²⁾ Es ist daher nicht möglich die Verbreitung genauer anzugeben.

³⁾ EVA ABISCH & T. REICHSTEIN, *Helv.* 45, 2090 (1962).