



Fig. 2. The development of asphaltic matter in petroleum by prolonged exposure to air. Asphaltenes were determined by precipitation with *n*-pentane. Temperature:  $50^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$ ; rate of air flow: approx. 2.5 ml air/min/ml of liquid crude oil;  $\circ$  crude oil, Perry, Oklahoma;  $\Delta$  crude oil, Pembina Field, Alberta;  $\bullet$  crude oil, Perry, Oklahoma, with 0.1% surface active agent added (Poly-Tergent B-300, Olin Mathieson Co., ethoxylated nonyl phenol, containing 9-10 moles of ethylene oxide);  $\otimes$  crude oil, Perry, Oklahoma, with 5 weight % colloidal sulfur added.

### Voacanga-Alkaloide V<sup>1</sup>.

#### Verknüpfung von Vobasin mit Dregamin und Tabernaemontanin

Vobasin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ , ein Nebenalkaloid aus der Stammrinde von *Voacanga africana* Stapf<sup>2</sup>, gehört dem gleichen Spektraltyp an wie Tabernaemontanin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>3</sup> oder  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>4</sup>, Voacafirin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ , Voacafricin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ <sup>5</sup> und Dregamin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup>. Als Chromophor wurde in diesen Stoffen ein Strukturelement der Art eines 2-Phenyl-indols<sup>2</sup> oder eines 2-Acyl-indols<sup>4</sup> vermutet.

Im Vobasin konnte nun eine dem 2-Acylindol entsprechende konjugierte Carbonylgruppe nachgewiesen werden: Vobasin bildet ein granatrotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_6$ <sup>7</sup>, Smp. 172-175° (Zers.), dessen langwellige UV-Absorption ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  217,5; 317 und 413 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  4,43; 3,96 und 4,13) und dessen IR-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Banden bei 3,03 (NH) und 6,20 (C=N)  $\mu$ ) auf eine stark konjugierte Ketimngruppierung hinweisen. Reduktion von Vobasin mit Kaliumborhydrid führt zu Vobasinol,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>7</sup>, Smp. 100-102° (Solvat), dessen UV-Spektrum demjenigen eines nicht konjugierten 2,3-Dialkylindols entspricht ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  224; 279; 285 und 294 m $\mu$ ;  $\log \epsilon$  4,48; 3,89; 3,90 und 3,85). Die neuentstandene Hydroxylgruppe ist im IR-Spektrum nicht erkennbar, lässt sich aber durch Acetylierung nachweisen: *O*-Acetylvobasinol,  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ <sup>7</sup>, Smp. 160-162°, im IR-Spektrum (KBr) Acetylbanden bei 5,73 (CO-Acetat), 8,15 und 9,75 m $\mu$ .

Vobasin enthält eine C-Methyl-, aber keine C-Äthylgruppe (Mikrochromsäure-Oxydation). Durch Mikrohydrierung<sup>2</sup> sind in Vobasin zwei ungesättigte Gruppierungen nachweisbar, wovon eine mit der Ketogruppe identisch ist. Die andere entspricht einer Äthylenfunktion, die durch selektive Hydrierung abgesättigt werden kann: in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator entsteht aus Vobasin unter Aufnahme von 1 Mol  $\text{H}_2$  entweder in nahezu einheitlicher Reaktion Dregamin<sup>8</sup>, oder aber ein Gemisch aus Dregamin und Tabernaemontanin (Smp. 215-216°,  $[\alpha]_D^{25} = -58^{\circ}$  in  $\text{CHCl}_3$ ), aus dem die reinen Alkaloide<sup>9</sup> durch Gegenstromverteilung und/oder fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden können. In

hydrocarbons in rocks, regardless of whether they were synthesized in 'source rocks'<sup>11</sup> or derived with minor alterations only from living matter<sup>12,13</sup>.

**Résumé.** La matière organique contenue dans les sédiments récents offre une grande variété de composants. Le pétrole, cependant, est constitué essentiellement d'hydrocarbures. Le déplacement des fluides dans les roches se traduit par une chromatographie, où les particules colloïdales séparent sélectivement de la phase mobile les composants polaires. La répartition des hydrocarbures saturés dans une partie du gisement de l'Athabasca, au Canada, répond à la notion de chromatographie naturelle.

B. NAGY<sup>14</sup> and JOSEFINA LUGAY

Department of Chemistry, Fordham University, New York, October 20, 1960.

<sup>11</sup> G. T. PHILIPPI, Preprints, 42nd Annual Meeting AAPG, 36, (1957).

<sup>12</sup> W. G. MEINSCHEN, Bull. AAPG, 43, 925 (1959).

<sup>13</sup> E. G. BAKER, Science 129, 871 (1959).

<sup>14</sup> The work which is reported here is sponsored by the National Science Foundation.

Dregamin wie in Tabernaemontanin ist eine C-Methylgruppe als Teil einer C-Äthylgruppierung nachweisbar. Somit ist in Vobasin an der entsprechenden Stelle eine Äthylidengruppe vorhanden. In Übereinstimmung mit der durch zahlreiche Derivate gesicherten Summenformel des Vobasins ergeben die Analysen der Dihydroderivate Dregamin und Tabernaemontanin die Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ <sup>7</sup>. Es darf angenommen werden, dass sich diese beiden Alkaloide nur in der räumlichen Lage ihrer Äthylseitenketten unterscheiden.

Während Vobasin bis heute nur in *V. africana* und Tabernaemontanin nur in *Ervatamia coronaria*<sup>3,4,10</sup> gefunden wurden, konnte Dregamin sowohl in *E. coronaria*<sup>4</sup> wie auch in *V. dregei* E.M.<sup>6</sup> festgestellt werden.

**Summary.** Chemical proof is adduced for the 2-acylindole moiety in vobasine. Reduction of the ethylidene moiety present in vobasine furnishes the diastereomeric 2-acylindole alkaloids dregamine and tabernaemontanine, whose correct molecular composition,  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ , is thus established.

U. RENNER und D. A. PRINS<sup>11</sup>

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. Geigy A.G., Basel, 9. Februar 1961.

<sup>1</sup> IV. Mitt. vgl. U. RENNER und D. A. PRINS, Exper. 17, 106 (1961).

<sup>2</sup> U. RENNER, Exper. 15, 185 (1959).

<sup>3</sup> A. N. RATNAGIRISWARAN und K. VENKATOCALOM, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 12, 174 (1939).

<sup>4</sup> M. GORMAN, N. NEUSS, N. J. CONE und J. A. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. 82, 1142 (1960).

<sup>5</sup> K. V. RAO, J. org. Chem. 23, 1455 (1958).

<sup>6</sup> N. NEUSS und N. J. CONE, Exper. 15, 414 (1959).

<sup>7</sup> Die angegebenen Formeln sind analytisch gesichert. Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert.

<sup>8</sup> Die Identität unseres Dregamins mit dem von NEUSS et al.<sup>6</sup> beschriebenen Alkaloid wurde durch Vergleich der IR-Spektren der freien Basen und der Röntgen-Pulverdiagramme der Basen sowie ihrer Hydrochloride bestätigt. Herrn Dr. NEUSS sei auch an dieser Stelle für die freundliche Durchführung der Vergleichsbestimmungen bestens gedankt.

<sup>9</sup> Vgl. N. NEUSS, Physical Data of Indole and Dihydroindole Alkaloids, 4th ed. (Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind., 1960), Nr. 26 und 73.

<sup>10</sup> S. A. WARSI und BASHIN AHMED, Pakistan J. Sci. 1, 128 (1949).

<sup>11</sup> Den HH. Dres. E. GIROD und H. WAGNER und ihren Mitarbeitern danken wir für Spektren und Mikroanalysen.