

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

P R Í S P E V O K K U K O N Š T I T Ū C I I V I N K A M Í N U

J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ, J. SUCHÝ, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

ČSAV, Oddelenie chémie alkaloidov

Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

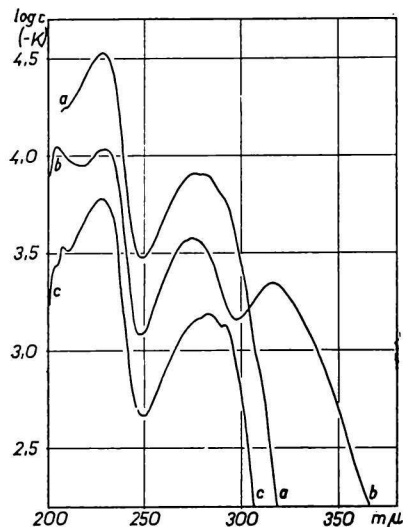
Vinkamín, hlavný alkaloid zimozeleňa menšieho *Vinca minor* L. (*Apocynaceae*), izolovali r. 1953 E. Schlittler a A. Furlenmeier [1]. Jeho prítomnosť v tejto droge potvrdili ďalší pracovníci [2—8]. Hoci sa doteraz [5, 9—15] z *Vinca minor* L. izolovalo desať kryštalických alkaloidov, nie je známa konštitúcia ani jedného z nich. Z iných druhov rodu *Vinca* (*Cataranthus*) sa dosiaľ získalo okrem radu neznámych alkaloidov aj osem alkaloidov [16—25] známých už z iných rastlín, ktorých základné skelety sú odvodené od štyroch typov: δ -yohimbínu, sarpagínu, akuamínu a rezerpínu.

O štruktúre vinkamínu je doteraz málo známe; opísané sú iba analytické stanovenia niektorých funkčných skupín [1] a pokus o zmydelnenie jeho esterovej skupiny, kde K. Szász a spolupracovníci [4] predpokladajú vznik amidu.

V zhode s predchádzajúcimi údajmi sme potvrdili, že *vinkamín* $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (*I*) má jednu karbmetoxyskupinu, neobsahuje $N-CH_3$ skupinu a že jeden z dusíkových atómov je bázičný. Katalyticky (Pt, Pd, etanol, kyselina octová) sa nedá hydrogenovať.

Podľa ultrafialového spektra E. Schlittler a A. Furlenmeier [1] predpokladali vo vinkamíne indolové zoskupenie, ktoré sme potvrdili i dôkazom prítomnosti kyseliny oxalylantranilovej v kyslých podieloch oxydácie vinkamínu manganistanom draselným.

Alkalickým zmydelnením vinkamínu hydroxydom draselným v zriedenom etanole sme získali *kyselinu vinkamínovú* $C_{20}H_{24}N_2O_3$ (*II*), ktorá esterifikáciou diazometánom opäť poskytla vinkamín. Naproti tomu jej esterifikáciou metanolom, nasýteným chlorovodíkom, sme získali ester, odlišný od vinkamínu, pre ktorý navrhujeme názov *apovinkamín* $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (*III*). Tento ester sme vo vyše 90 % výťažku dostali aj priamo z vinkamínu pôsobením metanolového roztoku chlorovodíka. Sumárny vzorec nasvedčuje, že apovinkamín vznikol dehydratáciou vinkamínu. Táto dehydratácia prebieha za súčasného vzniku dvojitej väzby, ktorá je konjugovaná s aromatickým systémom, čo sa na ultrafialovom spektre apovinkamínu prejavuje novým maximom pri 316 $m\mu$ (obr. 1a, 1b).



Obr. 1. Ultrafialové spektrá v 95 % etanole; koncentrácia 10^{-3} až 10^{-5} mól/l.
 a) vinkamín (I) ($K = 0$), spektrum sa v 0,01 N-HCl a v 0,01 N-NaOH nemení; b) apovinkamín (III) ($K = 0,5$), spektrum sa v 0,01 N-HCl a v 0,01 N-NaOH nemení; c) epidezoxyvinkamín (V) ($K = 0,8$), spektrum dezoxyvinkamínu (VI) je rovnaké.

Podobné zmeny vidieť i na infračervených spektrách týchto látok. V infračervenom spektre vinkamínu v chloroformovom roztoku má intramolekulove asociovaná skupina —OH absorpčné maximum pri 3525 cm^{-1} . Toto absorpčné maximum v spektre apovinkamínu mizne a súčasne sa vytvárajú absorpčné maximá pri 1640 cm^{-1} a 1618 cm^{-1} , ktoré zodpovedajú vzniknutej dvojitej väzbe a konjugovanému aromatickému systému. V infračervenom spektre vinkamínu v olejovej suspenzii sa skupina —OH prejavuje širokým absorpčným pásom v oblasti $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, čo svedčí o silnej intermolekulovej asociácii [1].

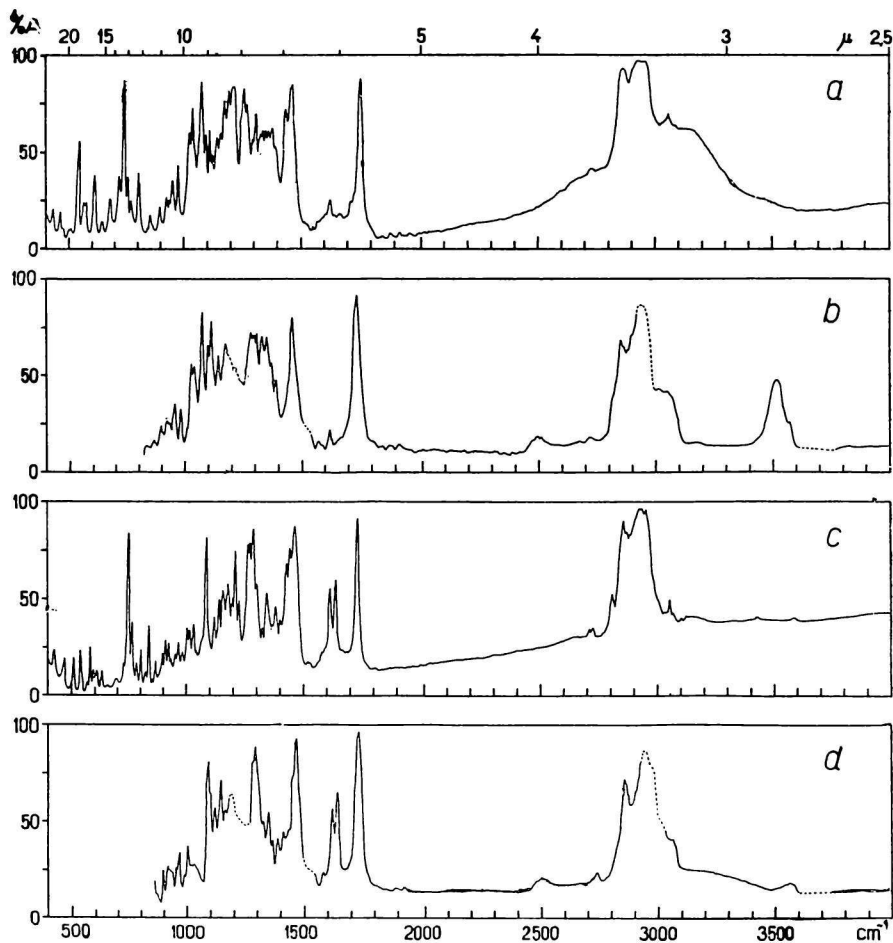
Rozdiely sú i v polohe absorpčných maxím $> \text{CO}$ skupiny karbmetoxyly. Maximum absorpcie v chloroformovom roztoku vinkamínu je pri 1740 cm^{-1} , v roztoku apovinkamínu pri 1730 cm^{-1} a v olejových suspenziách pri 1753 cm^{-1} , resp. 1732 cm^{-1} . Z týchto rozdielov vyplýva, že karbmetoxyskupina apovinkamínu je konjugovaná so vzniknutou dvojitou väzbou.

Tretí kyslík v molekule vinkamínu patrí teda hydroxylovej skupine nachádzajúcej sa v polohe β ku karbmetoxyly. Pretože sa vinkamín nedá acetylovať ani acetanhydridom v pyridíne [1] ani inými spôsobmi (acetanhydrid—octan sodný, ketén, za rôznych reakčných podmienok), spôsob, akým dochádza k dehydratácii, nasvedčuje, že ide alebo o terciárny hydroxyl, alebo o neacetylovateľný sekundárny hydroxyl.

Alkalickým zmydlením apovinkamínu hydroxydom draselným v zriedenom metanole sme získali kyselinu apovinkamínovú $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (IV), ktorá esterifikáciou metanolom nasýteným chlorovodíkom opäť poskytuje apovinkamín.

Apovinkamín na rozdiel od vinkamínu sa dá katalyticky hydrogenovať (Pt/etanol, Pd/kyselina octová), pričom spotrebuje jeden ekvivalent vodíka. Hlavným produktom hydrogenácie je *epidezoxývinkamín* $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (*V*) (obr. 1c), ktorý sme získali asi v 80 % výťažku. Vedľajším produktom (ca 10 %) je jeho izomér *dezoxývinkamín* $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (*VI*).

Dôležitým poznatkom pre určenie vzájomnej polohy karbmetoxyskupiny a hydroxyskupiny vinkamínu bolo zistenie vzájomného vzťahu obidvoch dezoxyderivátov (*V* a *VI*). Epidezoxývinkamín alkalickým zmydlením poskytuje *kyselinu dezoxývinkamínovú* (b. t. 277—279 °C). Táto esterifikáciou diazometánom prechádza na dezoxývinkamín, ktorého identitu sme potvrdili



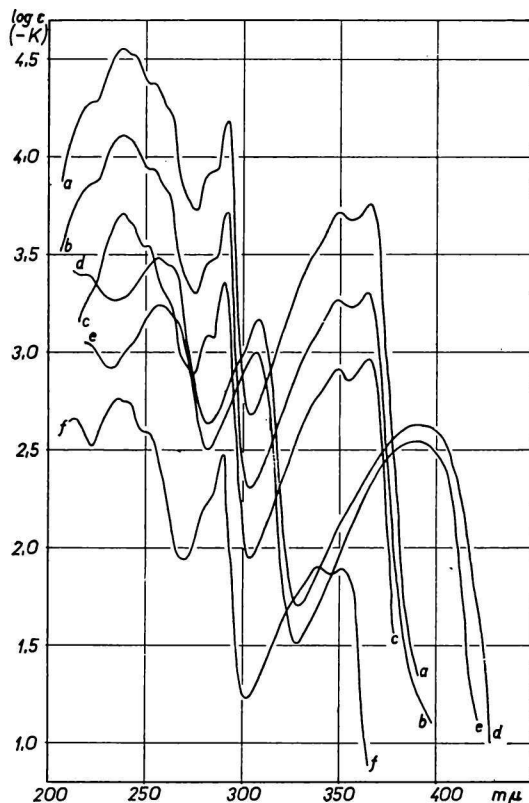
Obr. 2. Infračervené spektrá.

a) vinkamín (*I*) v olejovej suspenzii; b) vinkamín (*I*) v 1 % $CHCl_3$ roztoku v 1 mm KBr kyvete s kompenzáciou; c) apovinkamín (*III*) v olejovej suspenzii; d) apovinkamín (*III*) v 1 % $CHCl_3$ roztoku v 1 mm KBr kyvete s kompenzáciou.

bodom topenia, optickou otáčavosťou a infračervenými spektrami. Zo všeobecných poznatkov o epimerizácii karbmetoxyskupín potom vyplýva, že táto skupina v epidezoxývinkamíne musí byť v axiálnej polohe, kým vo vinkamíne je v ekvatoriálnej polohe. Aj toto potvrdzuje, že dvojité väzby v apovinkamíne musí byť v konjugácii ku karbmetoxyskupine a ak predpokladáme *trans*-elimináciu pri dehydratácii vinkamínu, musí byť jeho hydroxyskupina v axiálnej polohe.

Karbmetoxyskupina vinkamínu redukciou LiAlH_4 hladko prechádza na primárny alkohol za vzniku *vinkaminolu* $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (VII). Podobne redukciou apovinkamínu LiAlH_4 sme získali *apovinkaminol* (VIII).

Selénovou dehydrogenáciou vinkamínu sme dostali zmes, obsahujúcu minimálne sedem bázičkových produktov, z ktorých ani jeden nie je totožný s yobyrínom, tetrabyrínom alebo homoyobyrínom. To vylučuje možnosť, že by vinkamín mal yohimbánový skelet. Stĺpcovou chromatografiou na Al_2O_3 sme izolovali dva hlavné produkty selénovej dehydrogenácie, a to jeden kryštalický, ktorý navrhujeme nazvať *vincyriín* $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (IX), a jeho amorfný izomér *izovincyriín* $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (X). Líšia sa optickou otáčavosťou, bodom topenia pikranov a infračervenými spektrami. Ich ultrafialové spektrá (obr. 3a, 3b) jednoznačne poukazujú na prítomnosť β -karbolínového skeletu (XI):



Obr. 3. Ultrafialové spektrá v 95 % etanole; koncentrácia 10^{-3} až 10^{-5} mól/l.

a) *vincyriín* (IX) ($K = 0$), spektrum sa v 0,05 N-NaOH nemení; b) *izovincyriín* (X) ($K = 0,4$); c) báza X podľa literatúry [27], ϵ je neznáme; d) *vincyriín* (IX) ($K = 1,0$) v 0,05 N-HCl; e) báza X v 0,05 N-HCl podľa literatúry [27], ϵ je neznáme; f) yobyrín ($K = 1,9$).

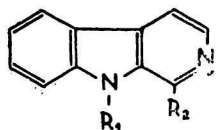
Tabulka 1

Č.	Název	Sumární vzorec	B. t. °C	[α] _D (v EtOH)	Analýza %						IČ (olej, susp.) cm ⁻¹	Soli
					vypočítané			zistené				
					C	H	N	C	H	N		
I	vinkamín	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	234—236,5	+ 42 2°	71,15	7,40	7,91	71,11 71,41	7,64 7,31	7,87 7,76	1753, 2300—3500	A. CH ₃ J b. t. 216—217 °C
II	kyselina vinkaminová	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ · 1/2H ₂ O	256—258	—	68,75	7,21	8,02	68,24	7,05	7,74	1670, 1840—2770 3290	A. HCl b. t. 264—265 °C [α] _D ²⁰ = + 89,21° (EtOH)
III	apovinka	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂	160—162	+ 108,8°	74,97	7,19	8,33	74,73	6,95	8,45	1617, 1640 1734	A. CH ₃ J b. t. 187—189 °C
IV	kyselina apovinkaminová	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ · 1/2H ₂ O	253—254	—	72,38	6,99	8,45	72,77	6,89	8,38	1628, 1800—2500	
V	epidezoxyvinkami- nín	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	123—124	—100,46°	74,52	7,74	8,28	74,48 74,45	7,73 7,73	8,82 8,66	1752	
VI	dezoxyvinkamín	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	159—160	+ 99,33°	74,52	7,74	8,28	74,32 74,22	7,58 7,58	8,40 8,32	1758, 2800	
VII	vinkaminol	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂	173	0 ± 2°	73,59	8,03	8,58	73,28 73,50	8,04 8,02	8,77 8,75	3200, 3540	
VIII	apovinkaminol	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O	130—139	0 ± 2°	—	—	—	—	—	—	1656, 3420	
IX		C ₁₉ H ₂₂ N ₂	107—109	—53,1°	81,97	7,97	10,06	81,99 82,06	7,32 7,25	9,96 10,03	704, 760 ² 1570, 1628	pikran b. t. 232—233 °C
X		C ₁₉ H ₂₂ N ₂	b. v. 120 °C (0,01 mm Hg)	—27,2°	81,97	7,97	10,06	82,09 82,15	8,09 8,01	9,89 10,03	748, 1575 ² 1600, 1630	pikran b. t. 203—205 °C

Poznámka: 1 — v pyridíne, 2 — v KBr.

Tabulka 2

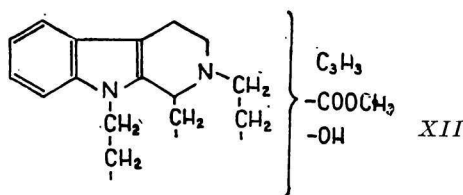
Název	max. λ mμ (log ε)	max. λ mμ (log ε)	max. λ mμ (log ε)	max. λ mμ (log ε)	Literatúra
harman	234 (4,57)	287 (4,21)	335 (3,66)	347 (3,65)	[28]
yobyrín	236 (4,66)	290 (4,37)	338 (3,81)	352 (3,80)	
N _(n) -methylharman	238 (4,78)	288 (4,25)	343 (3,73)	359 (3,57)	[27]
(N ₍₁₎ -etylharman)	238 (4,52)	290 (4,18)	346 (3,72)	360 (3,75)	[29]
N _(a) -metylyobyrín	238 (4,56)	292 (4,19)	350 (3,73)	365 (3,77)	



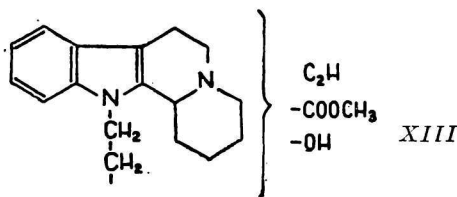
XI

Na rozdiel od ultrafialových spektier harmanu (tab. 2) (*XIa* $R_1 = -H$; $R_2 = -CH_3$) alebo yobyrínu (obr. 3f, tab. 2) (*XIb* $R_1 = -H$; $R_2 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$) majú absorpčné maximá pri 350 m μ a 365 m μ , t. j. posunuté ca o 10, resp. 15 m μ smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Takýto posun spôsobuje substitúcia na indolovom dusíku ($N_{(a)}$), ako o tom svedčia ultrafialové spektrá $N_{(a)}$ -methylharmanu (tab. 2) (*XIc* $R_1=R_2 = -CH_3$) a $N_{(a)}$ -metylyobyrínu (tab. 2) (*XId* $R_1 = -CH_3$; $R_2 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$). Pre $N_{(a)}$ -substitúciu vo vincyríne svedčí aj to, že kým v 0,05 N-HCl jeho ultrafialové spektrum vykazuje posun (obr. 3d), v 0,05 N-NaOH sa nemení.

Analytický dôkaz, že vincyrín (*IX*), izovincyrín (*X*), ba ani vinkamín (*I*) neobsahujú skupinu $N-CH_3$, naznačuje, že $N_{(a)}$ -alkylový substituent musí obsahovať viac, minimálne tri uhlíkové atómy, a to či už v otvorenom reťazci alebo v kruhu. Možnosť, že by $N_{(a)}$ -substitúcia vo vincyríne bola artefaktom spôsobeným selénovou dehydrogenáciou, vylučuje skutočnosť, že vinkamín sa nedá acetylovať a ani metylovať (v tekutom čpavku). Z toho vyplýva čiastočná konštitúcia vinkamínu *XIII*:



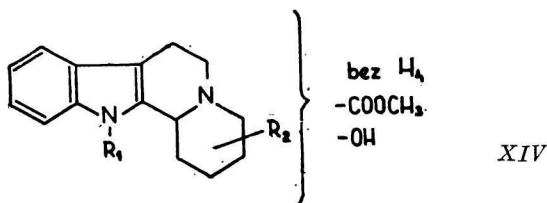
Pretože vincyrín (*IX*) a izovincyrín (*X*) majú zachované všetky uhlíky pôvodného skeletu vinkamínu (*I*) (chýbajú iba dva uhlíky z karbmetoxyskupiny), musí $N_{(b)}$ -substituent patriť ďalšiemu kruhu, pravdepodobne šesťčlennému, takže z čiastočnej štruktúry vinkamínu *XIII*



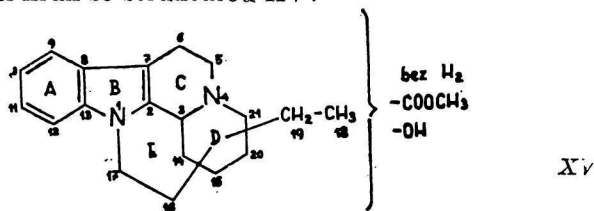
chýba už len poloha dvoch uhlíkov.

Napriek údaju v literatúre [1], že vinkamín neobsahuje skupinu $C-CH_3$, dokázali sme v destiláte po chrómovej oxydácii vinkamínu Kuhn—Rothovou

metódou modifikovanou P. Karrerom [26] prítomnosť kyseliny octovej a kyseliny propiónovej a neprítomnosť kyseliny maslovej. Tieto môžu vzniknúť alebo z $N_{(a)}$ -propylovej skupiny, čo si vzhľadom na počet uhlíkov vyžaduje prítomnosť ďalšej skupiny $C-CH_3$ a vedie k čiastočnej štruktúre *XIVa* ($R_1 = -CH_2-CH_2-CH_3$; $R_2 = -CH_3$), alebo skôr z $C-C_2H_5$ radikálu, čo vedie k štruktúre *XIVb* ($R_1=R_2 = -CH_2-CH_3$):



Pretože však N -alkylové stanovenie vylučuje prítomnosť etylimínovej skupiny a ani nenaznačuje prítomnosť propylimínovej skupiny a keďže aj v štruktúre *XIV* je nadbytočný vodík, vedie to k záveru, že $N_{(a)}$ -alkylová skupina vytvára ďalší kruh so štruktúrou *XV*:

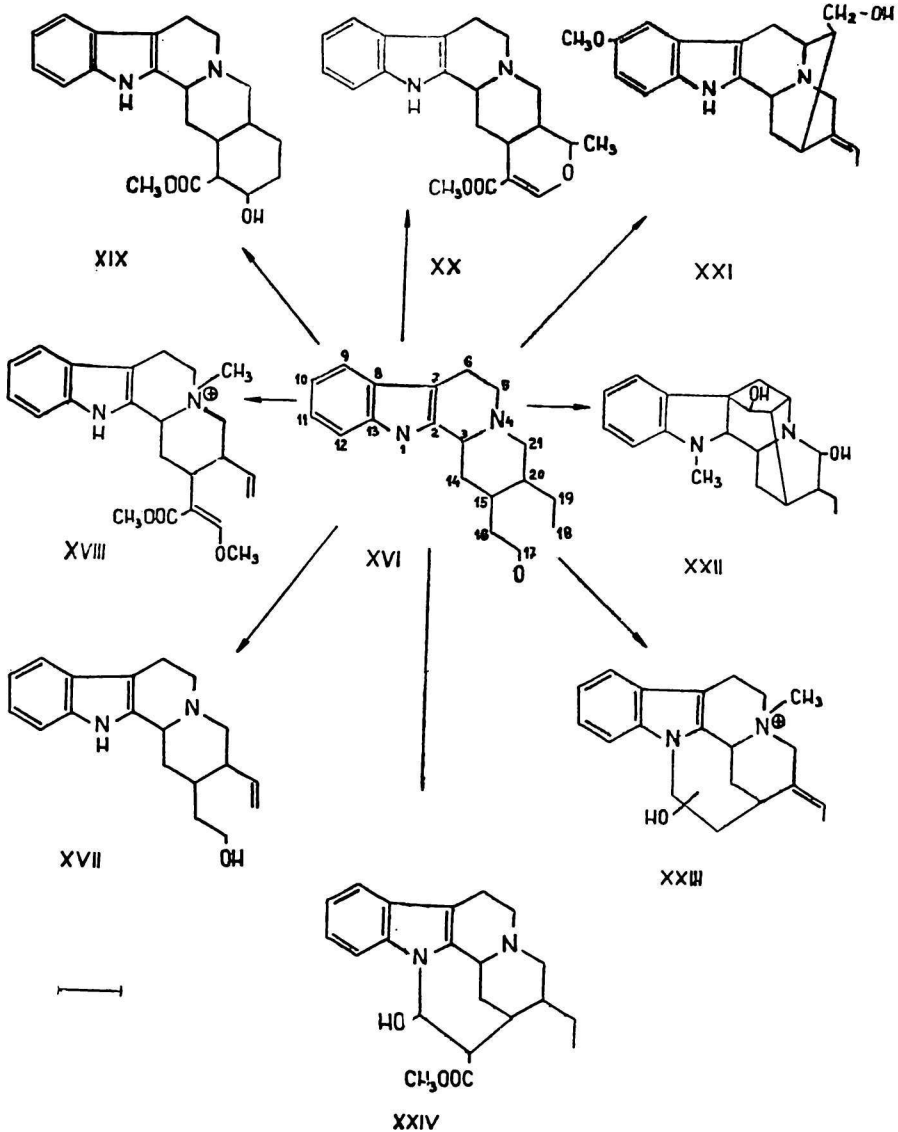


Z ultrafialových a infračervených spektier vinkamínu, vincyrínu a *izo*-vincyrínu možno usúdiť, že etylskupina, ako aj uzavretie kruhu *E* nemôžu byť naviazané na kruhy *A*, *B*, *C*. Polohy ich naviazaní na kruh *D* treba však ešte experimentálne potvrdiť. Z biogenetického hľadiska je pravdepodobné naviazanie etylskupiny v polohe C_{20} a kruhu *E* v polohe C_{15} , teda zoskupenie, aké má kurarový alkaloid mavakurín (*XXIII*). Tomu nasvedčuje i to, že vincyrín (*IX*) a opísaná báza *X*, získaná selénovou dehydrogenáciou normavakurínu [27], majú rovnaké ultrafialové spektrá v neutrálnom i v kyslom prostredí (obr. 3c, 3e) a identické body topenia ich pikranov.

Takisto karbmetoxyskupinu a hydroxyskupinu možno z biogenetického hľadiska umiestiť na kruh *E*. Poloha karbmetoxyskupiny na C_{16} a hydroxyskupiny na C_{17} zodpovedá všeobecnej polohe týchto skupín pri alkaloidoch indolového typu, pričom aminokarbolinové zoskupenie $>N-C<$ potvrdzuje i to, že kyselina vinkamínová redukuje amoniakálny roztok dusičnanu strieborného.



Príkladmi pre vznik alkaloidov z možného spoločného prekurzora XVI môžu byť: melionín B (*Strychnos melinoniana* BAILLON) XVII; korynantéin (*Pseudocinchona africana*) XVIII; yohimbín (*Corynanthe yohimbe*) XIX; δ -yohimbín (*Vinca lancea*) XX; lochnerín (*Lochnera rosea*) XXI; ajmalín (*Rauwolfia serpentina* BENTH.) XXII a mavakurín (*Strychnos melinoniana* BAILLON) XXIII.



Z uvedených dôvodov navrhujeme pre vinkamín štruktúru XXIV, čo je 19,20-dihydro-16-(e)-karbmetoxy-17-(a)-hydroxynormavakurín.*

Súhrn

Vinkamín $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (I), hlavný alkaloid z *Vinca minor* L. (*Apocynaceae*), poskytuje alkalickým zmydlením kyselinu vinkamínovú $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (II), ktorá esterifikáciou diazometánom opäť prechádza na vinkamín (I). Pri esterifikácii metanolom, sýteným HCl, vzniknutý ester prechádza za súčasnej dehydratácie na apovinkamín $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (III), ktorý hydrogenáciou poskytuje dva karbmetoxyepiméry: epidezoxyvinkamín $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (V) a dezoxývinkamín $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (VI).

Dehydrogenáciou vinkamínu (I) selénom sa získajú $N_{(a)}$ -substituované β -karbolíny: vineyrín $C_{19}H_{22}N_2$ (IX) a izovineyrín $C_{19}H_{22}N_2$ (X). V kyslých podieloch chrómovej oxydácie vinkamínu (I) sa nachádza kyselina octová a kyselina propiónová.

Na základe týchto skutočností, analytických stanovení a hodnôt ultrafialových spektier za rešpektovania biogenetických aspektov navrhujeme pre vinkamín (I) štruktúrny vzorec XXIV: 19,20-dihydro-16-(e)-karbmetoxy-17-(a)-hydroxynormavakurín.**

ЗАМЕТКА К ИЗУЧЕНИЮ КОНСТИТУЦИИ ВИНКАМИНА

Й. МОКРЬ, И. КОМПИШ, Я. СУХИ, П. ШЕФЧОВИЧ, З. ВОТИЦКИ

ЧСАН, Отдел химии алкалоидов химического института
Словацкой академии наук в Братиславе

Vinkamín $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (I), hlavný alkaloid z *Vinca minor* L. (*Apocynaceae*) dáť šeločným omylením vinkamínovú kyselinu $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (II), ktorá eterifikáciou diazometánom znova prechádza na vinkamín (I). Pri eterifikácii metilom

*Poznámka pri korektúre.

Na „Kolokviu o výskume alkaloidov“ v Smoleniciach 8. 10. 1961 predniesol J. Trojčák a spolupracovníci návrh na štruktúru vinkamínu, v ktorom predpokladal (na základe kyslej hydrolyzy, pri ktorej získali v ca 8 % výťažku látku s rovnakým infračerveným spektrom, ako má eburnamonín), že vinkamín má skelet eburnamínu (Bartlett M. F., Taylor W. I., J. Am. Chem. Soc. 82, 5941 (1960)), a teda kruh E a etylskupina sú naviazané v polohe C_{17} .

Pretože ani na základe Trojčákových experimentálnych údajov, ani údajov uvedených v tejto práci nebolo možné jednoznačne rozhodnúť o jednej z navrhovaných štruktúr, urobili sme ďalšie pokusy, pri ktorých oxydáciou kyseliny vinkamínovej amoniakálnym roztokom hydroxydu strieborného sme získali v 85 % výťažkoch vinkamón ($C_{19}H_{22}N_2O$, b. t. 174–176 °C, $[\alpha]_D^{25} = -94,4 \pm 2^\circ$ ($c = 0,79$; chloroform)), opticky antipód eburnamonínu, čo svedčí, že vinkamín má eburnamínový skelet. Pretože sme ďalej dokázali, že vinkamínol je 1,2-diol, musí byť aj karbmetoxy-skupina v polohe C_{17} , čo je v súlade s biogenetickým hľadiskom vzniku takéhoto skeletu. O týchto prácach budeme referovať neskoršie.

** Pozri poznámku pri korektúre.

вым спиртом, насыщенным HCl, возникший эфир при совместной дегидратации переходит на аповинкамин $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (III), который гидрогенизацией дает два карбметоксиэпимера: эпидезоксивинкамин $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (V) и дезоксивинкамин $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (VI).

Дегидрогенизацией винкамина (I) селеном приобретаются $N_{(a)}$ -замещенные β -карболины: винцирин $C_{19}H_{22}N_2$ (IX) и изовинцирин $C_{19}H_{22}N_2$ (X). В кислых частях хромового окисления винкамина (I) находятся уксусная и пропионовая кислоты.

На основании этих фактов, аналитических определений и величин ультрафиолетовых спектров, при соблюдении биогенетических аспектов предлагаем для винкамина (I) формулу строения XXIV: 19,20-дигидро-16-(e)-карбметокси-17-(a)-гидроксинормавациурина.**

Поступило в редакцию 29. 7. 1961 г.

BEITRAG ZUR KONSTITUTION DES VINCAMINS

J. MOKRÝ, I. KOMPIŠ, J. SUCHÝ, P. ŠEFČOVIČ, Z. VOTICKÝ

ČSAV, Abteilung für Chemie der Alkaloide des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Vincamin $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (I), das Hauptalkaloid aus *Vinca minor* L. (*Apocynaceae*), geht durch eine alkalische Verseifung in die Vincaminsäure $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (II) über, welche durch Veresterung mit Diazomethan wiederum in das Vincamin (I) zurückgewandelt wird. Bei einer Veresterung mit Methanol, welches mit HCl gesättigt ist, geht der entstandene Ester unter gleichzeitiger Dehydratation in das Apovincamin $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (III) über, welche durch Hydrierung zwei Carbmethoxyepimere ergibt: Epidesoxyvincamin $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (V) und Desoxyvincamin $C_{21}H_{24}N_2O_2$ (VI).

Durch Dehydrierung des Vincamins (I) mit Selen erhält man $N_{(a)}$ -substituierte β -Carboline: Vincyrin $C_{19}H_{22}N_2$ (IX) und Isovincyrin $C_{19}H_{22}N_2$ (X). In den sauren Anteilen der Chromoxydation des Vincamins (I) befinden sich die Essig- und die Propionsäure.

Auf der Grundlage dieser Tatsachen, der analytischen Bestimmungen und der Werte der UV-Spektren, schlagen die Autoren, unter Respektierung der biogenetischen Aspekte, für Vincamin (I) folgende Strukturformel XXIV vor: 19,20-Dihydro-16-(e)-carbmethoxy-17-(a)-hydroxynormavacurin.**

In die Redaktion eingelangt den 29. 7. 1961

LITERATÚRA

- Schlittler E., Furlenmeier A., *Helv. Chim. Acta* 36, 2017 (1953).
- Pailer M., Belohlav L., *Monatsh.* 85, 1055 (1954).
- King F. E., Gilks J. H., Partidge M. W., *J. Chem. Soc.* 1955, 4206.
- Szász K., Szporny L., Bittner E., Gyenes I., Hável E., Magó I., *Magyar Kém. Folyóirat* 64, 296 (1958).
- Trojánek J., Hoffmannová J., Štrouf O., Čekan Z., *Collection* 24, 526 (1959).
- Zabolotnaja E. S., *Trudy VILLAR*, zv. 10, 29, Moskva 1950.
- Čekan Z., Trojánek J., Zabolotnaja E. S., *Tetrahedron Letters*, Nr. 18, 11 (1959).
-

** Смотри заметку при корректуре.

** Siehe die Anmerkung bei der Korrektur.

- Mokřý J., Kompiš I., I. konferencia o kardiovaskulárne účinných látkach, Smolenice 1959. — 9. Scheindlin S., Rubin N., J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.) 44, 330 (1955). — 10. Janot M. M., XV. Congrès de Chimie pure et appliquée, Zürich 1955.
11. Trojánek J., Štrouf O., Kavková K., Čekan Z., Collection 25, 2045 (1960). — 12. Trojánek J., Kavková K., Štrouf O., Čekan Z., Collection 26, 867 (1961). — 13. Trojánek J., Štrouf O., Kavková K., Čekan Z., Chem. Ind. 1961, 790. — 14. Mokřý J., Kompiš I., Bauerová O., Tomko J., Bauer Š., Experientia 17, 354 (1961). — 15. Bauerová O., Mokřý J., Kompiš I., Bauer Š., Tomko J., Chem. zvesti 15, 523 (1961). — 16. Junusov S. I., Juldašev P. K., Plechanova N. V., Dokl. Akad. nauk Uzb. SSR, No. 7, 13 (1956). — 17. Janot M. M., Le Men J., Aghoramurthy K., Robinson R., Experientia 11, 343 (1955). — 18. Gosset J., Le Men J., Janot M. M., Bull. soc. chim. France 1961, 1033. — 19. Janot M. M., Le Men J., Compt. rend. 243, 1789 (1956). — 20. Basu N. K., Sarkar B., Nature 181, 552 (1958).
21. Janot M. M., Le Men J., Compt. rend. 238, 2550 (1954). — 22. Janot M. M., Le Men J., Fan Ch., Ann. pharm. franc. 15, 513 (1957). — 23. Mors W. B., Zaltzman P., Beerboom J. J., Pakrashi S. C., Djerassi C., Chem. Ind. 1956, 173. — 24. Janot M. M., Le Men J., Gabbai Y., Ann. pharm. franc. 15, 474 (1957). — 25. Gabbai Y., Thèse Doctorat Université (Pharmacie), Paris 1958. — 26. Garbers G. F., Schmid H., Karrer P., Helv. Chim. Acta 37, 1377 (1954). — 27. Bickel H., Schmid H., Karrer P., Helv. Chim. Acta 38, 649 (1955). — 28. Physical Data of Indole and Dihydroindole Alkaloids, Indianapolis Indiana, 1956. — 29. Le Men J., Compt. rend. 234, 1559 (1952).

Do redakcie došlo 29. 7. 1961

Adresa autorov:

Inž. Jozef Mokřý, C. Sc., inž. Ivan Kompiš, inž. Ján Suchý, dr. inž. Pavel Šefčovič, C. Sc., dr. inž. Zdeno Votický, C. Sc., Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.