

รายงานการวิจัย

เรื่อง

ศึกษาสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์จากตีนเป็ดเล็ก (*Rauvolfia sumatrana* Jack) และมูกขาว *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw. (วงศ์ Apocynaceae) ในประเทศไทย

(Study on Indole Alkaloidal Components from *Rauvolfia sumatrana* Jack and *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw. (Apocynaceae) in Thailand)

คณะผู้วิจัย

นายสนั่น ศุภธีรสกุล

ภาควิชาเภสัชเวทและเภสัชพฤกษศาสตร์ คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัย

สงขลานครินทร์ โทร. 74-212906 โทรสาร 74-212815

รศ.ดร.ชวตี ผ่องลักขณ์

ภาควิชาเภสัชเวท คณะเภสัชศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

โทร. 2511871-7

Prof. Shin-ichiro Sakai

หัวหน้าภาควิชาเภสัชเคมี ภาควิชาเภสัชเคมี คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยชิบะ

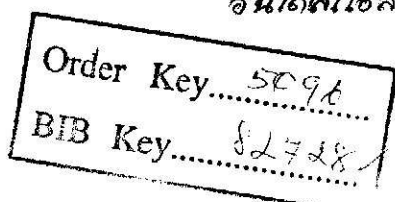
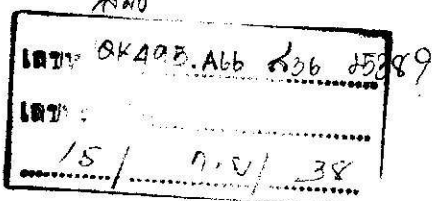
ประเทศญี่ปุ่น โทร. 43-251-1111 ต่อ 2901 โทรสาร 43-255-1574

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

ประเภทโครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ (ไทย-ญี่ปุ่น)

ประจำปี 2535-2537

ตีนเป็ดเล็ก - วิจัย
มูกขาว - วิจัย
อินโดลแอลคาลอยด์ - วิจัย



บทคัดย่อ

อินโดลแอลคาลอยด์ 13 ชนิด ถูกแยกออกจากใบของคืนเป็ดเล็ก แอลคาลอยด์ทั้ง 13 ชนิด คือ harman, 11-methoxystriactamine, β -carboline, perakine tetraphyllicine, flexicorine, lanceomigine, cabufiline, peraksine, rausutrine, 10-hydroxystriactamine, rausutranine และ compactinervine 11-methoxystriactamine แยกได้ในปริมาณสูงสุด ในขณะที่ compactinervine แยกได้ในปริมาณต่ำสุด 11-methoxystriactamine, rausutrine และ rausutranine เป็นสารใหม่ โดยเฉพาะสารสองตัวหลังจัดเป็นการพบครั้งแรกของ bisindole alkaloid ที่มีโมเลกุลของมันประกอบด้วย akuamilane-type unit และ iminoquinone-type unit. ^{13}C -NMR assignment ของ flexicorine และ cabufiline ได้จัดทำอย่างสมบูรณ์ โดยอาศัยข้อมูลทาง HH-COSY, PROESY และ HMBC เช่นเดียวกับการหา stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-19 และ C-20

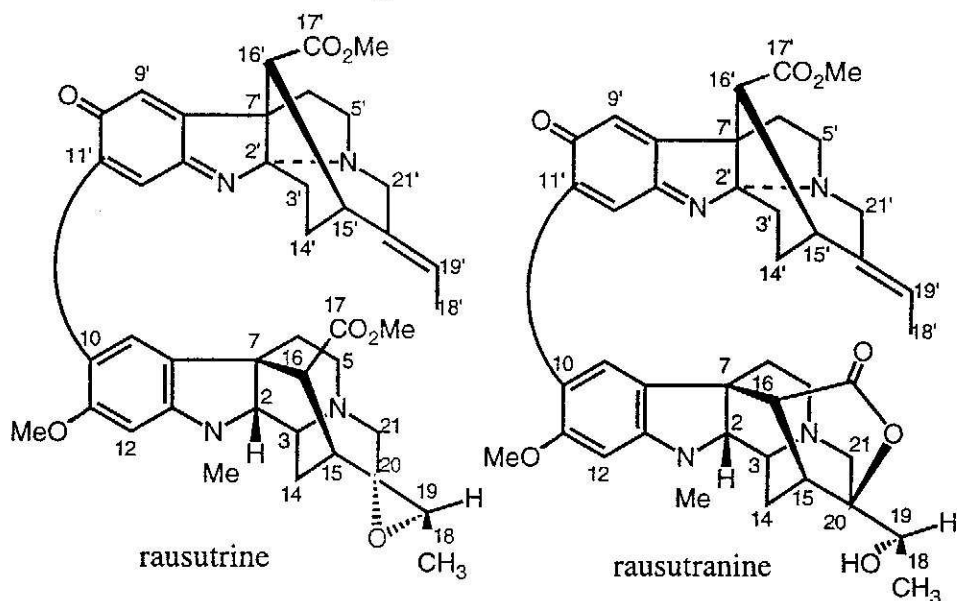
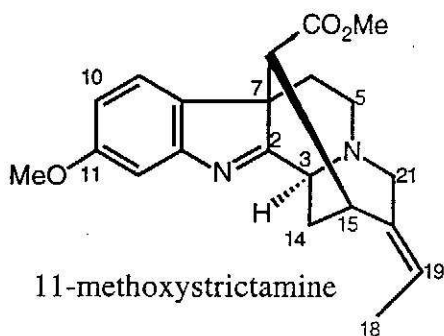
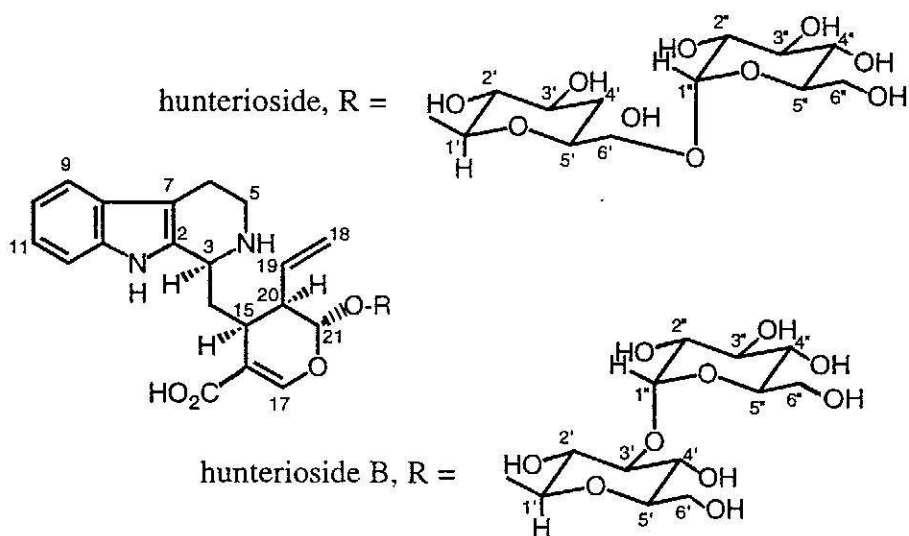
แอลคาลอยด์ใหม่ 6 ชนิด ถูกแยกออกจากใบของมูกขาว คือ coryzeylamine deformylcoryzeylamine, N_{α} -demethylcorymine, N_{α} -demethyldeformylcorymine, hunteriatryptamine และ N_{β} -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine พร้อมกับสารเก่าอีก 8 ชนิด คือ corymine, pleiocarpamine, tubotaiwine (17*S*) และ (17*R*)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine, deformylcorymine fluorocarpamine และ lanceomigine coryzeylomine และ deformylcoryzeylamine เป็นตัวอย่างแรกของ bisindole alkaloid ที่มีโมเลกุลประกอบด้วย sarpagine-type unit และ echitamine-type unit ^{13}C -NMR assignment ของ fluorocarpamine ได้ทำอย่างสมบูรณ์ โดยอาศัยข้อมูลทางด้าน HH-COSY, PHSQC และ HMBC spectra. พบอินโดลแอลคาลอยด์ที่มีโมเลกุลมีน้ำตาลเป็นส่วนประกอบ (glycosidic indole alkaloid) อีก 2 ชนิด จากเปลือกต้นมูกขาวคือ hunterioside และ hunterioside B พร้อมกับสารเก่าอีก 9 ชนิด คือ (+) - eburnamonine, (+)-eburnamenine (+)-isoeburnamine, (-)-eburnamine, pleiocarpamine, tubotaiwine, pleiomutinine, yohimbol และ strictosidinic acid. แอลคาลอยด์ใหม่ที่มีน้ำตาลในโมเลกุล 2 ชนิด นี้ เป็นการพบครั้งแรกของ อินโดลแอลคาลอยด์ ที่มีโมเลกุลประกอบด้วยน้ำตาล 2 ชนิด

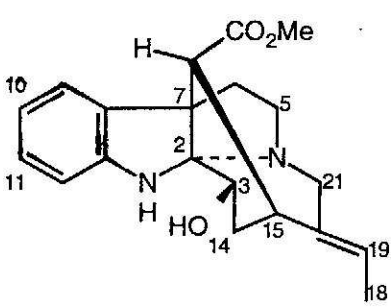
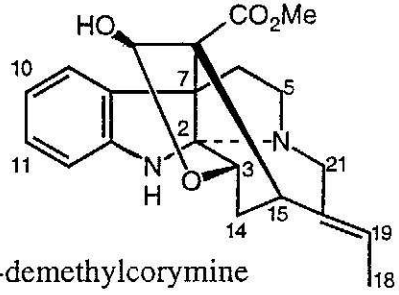
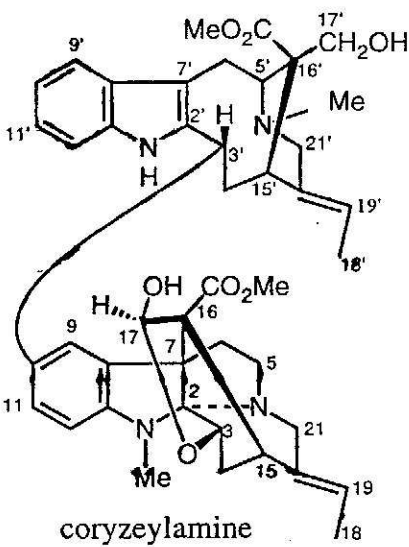
ได้ทำการศึกษา CD absorption pattern ของ strictosidinic acid, strictosidine และ strictosamide พบว่า strictosidinic acid ให้คุณสมบัติเป็น negative Cotton

effect ที่ช่วงความยาวคลื่นสูง ในขณะที่สารสองชนิดหลังให้ positive Cotton effect ที่ช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจาก strictosidinic acid มีคุณสมบัติเป็น twitter ionic character ในโมเลกุลของมัน ในขณะที่สารอีก 2 ชนิดไม่มีคุณสมบัตินี้ กลุ่ม acetate ที่มี signal ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ปรากฏใน high field สูงกว่ากลุ่มอื่น ๆ ของ strictosamide tetraacetate ได้ทำการศึกษาลแล้ว เป็น acetate ของตำแหน่ง 2'

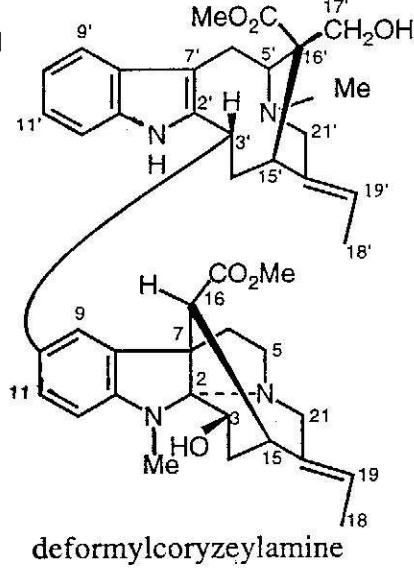
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของ crude alkaloid ในพืชแห้งพบว่า ใบตีนเป็ดเล็ก ใบและเปลือกต้นมูกขาว ให้แอลคาลอยด์ 0.4%, 0.8% และ 1.7% ตามลำดับ และปริมาณของสารหลักในใบตีนเป็ดเล็ก ใบและเปลือกต้นมูกขาวคือ 11-methoxystriptomine, corymine และ (-)-eburnamine มีปริมาณเป็น 1.9%, 17.2% และ 3.3% ของ crude alkaloids และเป็น 0.005% 0.13% และ 0.06% ของตัวอย่างแห้งตามลำดับ ชนิดของสารที่แยกออกมาได้ในปริมาณสูงสุดจากใบมูกขาวที่เก็บจากเคนยาและไทยคือ 3-epi-dihydrocorymine และ corymine ตามลำดับ ส่วนที่แยกได้จากเปลือกต้นมูกขาวเป็น 10-hydroxy-16-epi-affinine และ (-)-eburnamine จะเห็นว่าชนิดของสารหลักที่แยกได้ของตัวอย่างจากเคนยาและไทยต่างกัน ชนิดและปริมาณของสารที่แยกได้จากใบมูกขาวที่เก็บจากสถานที่ต่างกันแม้จะเก็บจากประเทศไทยเหมือนกัน ก็แตกต่างกัน

จากการวิจัยนี้ได้พบสารใหม่ทั้งหมด 11 ชนิด จากพืช 2 ชนิด คือ ตีนเป็ดเล็ก และมูกขาว โดยแบ่งเป็นสารใหม่ 3 ชนิด จากใบตีนเป็ดเล็กและ 8 ชนิด จากใบและเปลือกต้นมูกขาว ซึ่งเป็นความรู้ใหม่ที่ยังไม่มีรายงานมาก่อน stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-19 และ C-20 ของ cabufiline ได้ศึกษาเอาไว้ พร้อมการ assignment $^{13}\text{C-NMR}$ ที่สมบูรณ์ของ flexicorine, cabufiline และ fluorocarpamine และได้ทำการหากลุ่ม อซิเตท ที่ปรากฏใน high field ใน $^1\text{H-NMR}$ ของ stritosamide tetraacetate พบว่าเป็นกลุ่ม acetate ที่ตำแหน่ง 2' เนื่องจากกลุ่มนี้ถูกผลกระทบโดย anisotropic effect ของ intramolecular β -oxyacrylamide sp^2 plane ผู้วิจัยได้ทดสอบฤทธิ์ของสารหลักที่แยกได้จากใบมูกขาว คือ corymine พบว่า ออกฤทธิ์ฆ่า brine shrimp ได้ดี ($\text{LD}_{50} < 25 \mu\text{g/ml}$) และ วันทนา เจริญมงคล และคณะ 4) ได้ศึกษาฤทธิ์ของสารสกัดแอลคาลอยด์ จากเปลือกต้นมูกขาวพบว่า มีฤทธิ์เป็นยาแก้ปวดและแก้ไข้ การศึกษาในแนวลึกที่เกี่ยวกับฤทธิ์ทางเภสัชวิทยาของแอลคาลอยด์เหล่านี้ เป็นสิ่งน่าสนใจที่จะศึกษาค้นคว้า วิจัยต่อไป

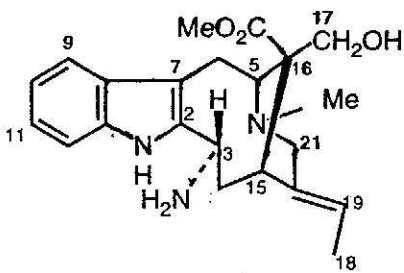
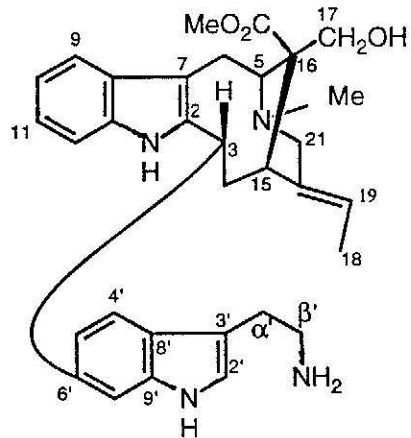
New Alkaloids from the Leaves of *Rauvolfia sumatrana* JackNew Alkaloids from *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw.

New Alkaloids from *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw. (continued)*N_a*-demethyldeformylcorymine*N_a*-demethylcorymine

coryzeylamine



deformylcoryzeylamine

*N_b*-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine

hunteriatryptamine

ABSTRACT

Thirteen indole alkaloids were isolated from the leaves of *Rauvolfia sumatrana* Jack. They are harman, 11-methoxystrictamine, β -carboline, perakine, tetraphyllicine, flexicorine, lanceomigine, cabufiline, peraksine, rausutrine, 10-hydroxystrictamine, rausutranine and compactinervine. Among them, 11-methoxystrictamine was obtained in the highest quantity while compactinervine was obtained in the lowest quantity. 11-Methoxystrictamine, rausutrine and rausutranine are new alkaloids. Rausutrine and rausutranine are the first finding of bisindole alkaloids, of which their structures consist of akuamilan-type and iminoquinone-type congeners. Full assignments in ^{13}C -NMR of flexicorine and cabufiline were conducted basing on HH-COSY, PROESY and HMBC experiments, as well as a stereochemical determination at C-19 and C-20 positions of cabufiline.

Six new indole alkaloids were isolated from the leaves of *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw., i.e., coryzeylamine, deformylcoryzeylamine, N_{α} -demethylcorymine, N_{α} -demethyldeformylcorymine, hunteriatryptamine and N_{β} -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine, along with 8 known bases, corymine, pleiocarpamine, tubotaiwine, 17S and 17R 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine, deformylcorymine, fluorocarpamine and lanceomigine. Coryzeylamine and deformylcoryzeylamine are the first examples of dimeric indole alkaloids, which are composed of sarpagine-type and echitamine-type monoterpenoid indole alkaloids. Full assignments in ^{13}C -NMR of fluorocarpamine was conducted by basing on H-H COSY, PHSQC and HMBC spectra. Two novel glycosidic indole alkaloids were isolated from the stem barks of *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw., hunterioside and hunterioside B, along with 9 known bases, (+)-eburnamonine, (+)-eburnamenine, (+)-isoeburnamine, (-)-eburnamine, pleiocarpamine, tubotaiwine, pleiomutinine, yohimbol and strictosidinic acid. The novel glycosidic alkaloids are the first finding of a natural biose congener of monoterpenoid indole alkaloid glycosides.

CD absorption pattern of strictosidinic acid was first reported. It displayed very uncommon absorption, a negative Cotton effect at the longest wavelength region, while those of strictosidine and strictosamide showed positive Cotton effect. The anomalous high field acetate signal of strictosamide tetraacetate was determined to be that of the position 2'.

Concerning the percentage of crude bases, the leaves of *R. sumatrana* gave 0.4 % yield, while that from the leaves and the stem barks of *H. zeylanica* gave 0.8 % and 1.7 % yields, respectively. Corymine was a major alkaloid in the leaves and (-)-eburnamine was a major component in the stem barks. The former compound was obtained as 17.2% based on crude base and the latter one was obtained as 3.3 % based on crude base.

Comparing the percentage of crude base from *H. zeylanica* which collected from Ceylon, Kenya and Thailand are : leaves; 1.4 %, 2.0 % and 0.8 %, and stem barks; 1.0 %, 1.3 % and 1.7 %, respectively. The leaves from Kenya gives the highest yield and the stem barks from Thailand gives the highest yield of crude base. Leaves from Kenya gave 3-epi-dihydrocorymine as a major component (37.0 % based on crude base), while that from Thailand gave corymine (17.2 % based on crude base) as a major component. The major components which obtained from the stem barks from Kenya and Thailand are 10-hydroxy-16-epi-affinine (7.4 % based on crude base) and (-)-eburnamine (3.3 % based on crude base), respectively. This research showed that alkaloids from the leaves of *H. zeylanica*, collected from different locations in Thailand gave different amount and pattern of alkaloids.

สารบัญเรื่อง

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อภาษาไทย	II
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	VI
สารบัญเรื่อง	VIII
สารบัญตาราง	X
สารบัญภาพ	XII
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	XIV
บทนำ	1
ความสำคัญและที่มาของหัวข้อการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย	2
วัสดุและอุปกรณ์	3
วิธีการและผลการวิจัย	7
1. การสกัดและแยกแอลคาลอยด์จากใบตีนเป็ดเล็ก	7
2. การสกัดและแยกแอลคาลอยด์จากเปลือกคันทงูขาว	9
3. การสกัดและแยกแอลคาลอยด์จากใบมูกขาว	12
4. Isolated alkaloids and their yields	16
5. Characterization and identification of isolated alkaloids	19
6. Chemical transformation of alklaoids	75
บทวิจารณ์	83
1. วิจารณ์ทั่วไป	83
2. Chemistry and Structure Elucidation of the Alkaloids from <i>Rauvolfia sumatrana</i> Jack	91
3. Chemistry and Structure Elucidation of the Alkaloids from <i>Hunteria zeylanica</i> (Retz) Gardn. ex Thw.	104

4. Classification of Alkaloids from <i>Rauvolfia sumatrana</i> and <i>Hunteria zeylanica</i>	131
บทสรุปและข้อเสนอแนะ	135
บรรณานุกรม	138
ภาคผนวก	143

สารบัญตาราง

- Table 1 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for 11-methoxystrictamine (**6**), perakine (**15**), peraksine (**16**), 10-hydroxystrictamine (**7**) and lanceomigine (**10**)
- Table 2 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for flexicorine (**11**), cabufiline (**12**), rausutrine (**13**) and rausutranine (**14**)
- Table 3 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for (+)-eburnamonine (**48**), (+)-eburnamenine (**49**), (+)-isoeburnamine (**45**), (-)-eburnamine (**42**), yohimbol (**29**) and fluorocarpamine (**69**)
- Table 4 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for pleiocarpamine (**33**), tubotaiwine (**39**), corymine (**23**), N_{a} -demethylcorymine (**22**), N_{a} -demethyldeformylcorymine (**21**) and deformylcorymine (**65**)
- Table 5 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for pleiomutinine (**53**), deformylcoryzeylamine (**38**), coryzeylamine (**37**) and N_{b} -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (**70**)
- Table 6 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for strictosidinic acid (**50**), hunterioside (**51**) and hunterioside B (**52**).
- Table 7 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for 17*S* 17, 4', 5', 6'-tetrahydrousambarenine (**66**), 17*R* 17, 4', 5', 6'-tetrahydrousambarenine (**67**) and hunteriatryptamine (**68**).
- Table 8 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for strictosidine (**3**), N_{b} -methylstrictosidine (**63**), strictosamide (**60**) and strictosamide tetraacetate (**64**)
- Table 2-1 : ^{13}C -NMR Data (in CDCl_3) for 11-Methoxystrictamine (**6**), Strictamine (**57**) and 10-Hydroxystrictamine (**7**)

Table 2-2 : ^{13}C -NMR Data for flexicorine (**11**), cabufiline (**12**), rausutrine (**13**) and rausutranine (**14**)

Table 2-3 : ^{13}C -NMR Data for flexicorine (**11**) and cabufilinem (**12**)

Table 3-1 : ^{13}C -NMR Data for corymine (**23**), coryzeylamine (**37**) and deformylcoryzeylamine (**38**)

Table 3-2 : ^{13}C -NMR Data for corymine (**23**), N_a -demethylcorymine (**22**), deformylcorymine (**65**) and N_a -demethyldeformylcorymine (**21**)

Table 3-3 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for ceridimine (**71**), hunteriatryptamine (**68**), N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (**70**) and sarpagine-type congener of **37** (**S37**) and **38** (**S38**)

Table 3-4 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for stictosidinic acid (**50**), hunterioside (**51**) and hunterioside B (**52**)

สารบัญภาพ

- Figure 1-1 : Formation of Strictosidine
- Figure 1-2 : Skeletal Types of Indole Alkaloids
- Figure 1-3 : Formation of Skeletal-Types of Indole Alkaloids
- Figure 2-1 : Structures of Harman, b-Carboline, 11-Methoxystrictamine, 10-Hydroxystrictamine, Norseredamine, Tetraphyllicine and Lanceomigine
- Figure 2-2 : Structure of Flexicorine, Cabufileine, Rausutrine and Rausutranine
- Figure 2-3 : Structures of Perakine, Peraksine and Compactinervine
- Figure 2-4 : Differential NOE Data of 11-Methoxystrictamine
- Figure 2-5 : CD Spectra of 11-Methoxystrictamine and 10-Hydroxystrictamine
- Figure 2-6 : Selected NOE Data of Rausutrine
- Figure 2-7 : Structures of Rausutranine and Caberoline
- Figure 2-8 : CD Spectra of Rausutrine and Rausutranine
- Figure 3-1 : Structures of N_a -Demethylcorymine, corymine, 3-epi-dihydrocorymine-3-acetate, 3-epi-dihydrocorymine-17-acetate, 3-epi-dihydrocorymine, N_a -demethyldeformylcorymine, deformylcorymine, picralinal, picrinine, isositsirikine, geissoschizol, dihydrocorynantheol, yohimbol, epiyohimbol and lanceomigine
- Figure 3-2 : Structures of pleiocarpamine, vobasine, 10-hydroxy-16-epi-affinine, gentianine, isocorymine, norisocorymine, coryzeylamine and deformylcoryzeylamine
- Figure 3-3 : Structures of N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine, hydroxy-17-decarbomethoxy-16-dihydroepiajmalicine, hunteriatrypatamine, (17*S*)- and (17*R*)-17,4',5',6'-tetrahydro-sambarenine and fluorocarpamine

- Figure 3-4 : Structures of tubotaiwine, kopsinine, tuboxenine, (-)-eburnamine, O-methyleburnamine, O-ethyleburnamine, (+)-isoeburnamine, O-methylisoeburnamine, O-ethylisoeburnamine, (+)-eburnamonine and (+)-eburnamenine
- Figure 3-5 : Structures of strictosidinic acid, hunterioside and hunterioside B
- Figure 3-6 : Structures of norpleiomutine, pleiomutinine and 19'-epi-pleiomutinine
- Figure 3-7 : Equilibration of corymine
- Figure 3-8 : Structures of coryzeylamine and deformylcoryzeylamine
- Figure 3-9 : Selected NOE data of *N*_a-demethyldeformylcorymine
- Figure 3-10 : Differential NOE of *N*_b-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine
- Figure 3-11 : Selected NOE of hunteriatryptamine
- Figure 3-12 : Acid Hydrolysis of hunterioside
- Figure 3-13 : HMBC correlation of hunterioside
- Figure 3-14 : Structure and HMBC correlation of hunterioside B
- Figure 3-15 : CD spectra of strictosidinic acid, hunterioside and hunterioside B
- Figure 3-16 : Formation of strictosamide and vincoside lactam
- Figure 3-17 : CD spectra of strictosidinic acid, strictosidine and strictosamide
- Figure 3-18 : Twitter ionic characters of strictosidinic acid
- Figure 3-19 : Chemical conversion of strictosamide tetraacetate
- Figure 3-20 : Structure and HMBC correlation of strictosamide tetraacetate

List of Abbreviations

$^1\text{H-NMR}$:	proton nuclear magnetic resonance
$^{13}\text{C-NMR}$:	carbon-13 nuclear magnetic resonance
$[\lambda]_D$:	polarometry
Ac_2O	:	acetic anhydride
Al_2O_3	:	aluminium Oxide
AlCl_3	:	aluminium chloride
aq.	:	aqueous
CH-COSY	:	carbon-proton correlation spectroscopy
CD	:	circular dichroism
CH_2Cl_2	:	dichloromethane
CH_2N_2	:	diazomethane
CH_3CN	:	acetonitrile
CHCl_3	:	chloroform
COLOC	:	correlation spectroscopy <i>via</i> long-range coupling
DMAP	:	p-dimethylaminopyridine
EI-MS	:	electron impact mass spectrometry
EtOAc	:	ethyl acetate
EtOH	:	ethanol
EtSH	:	ethanethiol
FABMS	:	fast atomic bombardment mass spectrometry
HH-COSY	:	proton-proton correlation spectroscopy
H_2O	:	water
H_2SO_4	:	sulfuric acid
HCl	:	hydrochloric acid
HMBC	:	heteronuclear multiple bond connectivity
HR-MS	:	high-resolution mass spectrometry

KOH	:	potassium hydroxide
MeOH	:	methanol
MgSO ₄	:	magnesium sulfate
MPLC	:	medium pressure liquid chromatography
n-BuNH ₄ SO ₄	:	tetra-n-butylammonium hydrogensulfate
n-BuOH	:	normal butanol
n-hexane	:	normal-hexane
Na ₂ CO ₃	:	sodium carbonate
NaBH ₄	:	sodium borohydride
NaOH	:	sodium hydroxide
NH ₄ OH	:	ammonia solution
NOE	:	nuclear overhauser effect spectroscopy
PHSQC	:	phase-sensitive heteronuclear single quantum coherent
PROESY	:	phase-sensitive rotating frame nuclear overhauser effect spectroscopy
PTC	:	phase-transfer catalyst
SiO ₂	:	silica gel
TLC	:	thin-layer chromatography
TMS	:	tetramethylsilane
UV	:	ultraviolet-visible

บทนำ (Introduction)

ความสำคัญและที่มาของหัวข้อการวิจัย

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาแยกสารและหาสูตรโครงสร้างของสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์กันเป็นจำนวนมาก อินโดลแอลคาลอยด์ที่แยกได้และรู้สูตรโครงสร้างมีจำนวนมากกว่า 1400 ชนิด 1) ซึ่งสารเหล่านี้ส่วนใหญ่จะทำการ สกัดแยกได้จากพืชชั้นสูง โดยพืชชั้นสูงที่มีสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์มักจะเป็นพืช ที่อยู่ในวงศ์ Apocynaceae, Rubiaceae และ Loganiaceae ในประเทศไทยก็มีพืชชั้นสูงที่อยู่ในวงศ์เหล่านี้ หลายชนิดด้วยกัน บางชนิดได้มีผู้ศึกษาไว้แล้ว บางชนิดยังไม่มีการศึกษา และบางชนิดก็มีการศึกษาไว้ใน ต่างประเทศ แต่ยังไม่พบรายงานการศึกษาในประเทศไทย ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ในพืชที่อยู่ในวงศ์ดังกล่าวที่ยังไม่มีผู้ศึกษา หรือ ที่เคยศึกษาไว้ในต่างประเทศ แต่ยังไม่มีการศึกษา ในประเทศไทย จึงเป็นที่น่าสงสัยว่าสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ที่พบในพืชชนิดเดียวกัน แต่เก็บจากแหล่งที่ต่างกัน จะมีทั้งชนิดและปริมาณของสารต่างกันหรือไม่ อย่างไร ทั้งนี้ เนื่องจากมีรายงานหลายฉบับที่แสดงว่าพืชชนิดเดียวกัน แต่เก็บจากแหล่งต่างกัน จะให้สารในกลุ่มดังกล่าวแตกต่างกันได้ทั้งชนิดและปริมาณ

แม้ว่าการวิจัยเรื่องนี้ค่อนข้างจะเป็นการวิจัยขั้นพื้นฐาน แต่ข้อมูลที่ได้จากการวิจัย ก็คงจะเป็นประโยชน์ไม่น้อยในการที่จะประยุกต์ใช้ในอนาคต ทั้งนี้เนื่องจาก การประยุกต์ใช้ให้เกิดประโยชน์จะทำได้ก็ต่อเมื่อจะต้องมีข้อมูลพื้นฐานอย่างเพียงพอ

ตีนเป็ดเล็ก (*Rauvolfia sumatrana* Jack) 2,3) และมูกขาว (*Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw.) เป็นพืชที่อยู่ในวงศ์ Apocynaceae เคยมีรายงานไว้ในต่างประเทศว่าพบสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ตีนเป็ดเล็กเป็นไม้พุ่มขนาดโตเชื่อกันว่าเป็นยาแก้พิษในประเทศไทย อินโดเนเซีย 4) มีรายงานว่าพบ แอลคาลอยด์ ที่ชื่อ norseredamine เท่านั้นจากเปลือกของต้นนี้ 5) ได้มีการศึกษาแยกสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ประมาณ 20 ชนิด จากใบและเปลือกต้นของมูกขาว (*Hunteria zeylanica*) ที่พบในศรีลังกา และในเคนยา 6,7) ซึ่งอินโดลแอลคาลอยด์ที่พบในต้นนี้ที่ได้จากแหล่งต่างกัน (ระหว่างศรีลังกา กับ เคนยา) จะประกอบด้วยชนิดและปริมาณของอินโดลแอลคาลอยด์ต่างกัน แต่ยังไม่พบรายงานการพบสารของกลุ่มดังกล่าว ของทั้งสองต้นที่เก็บจากประเทศไทย ดังนั้นการศึกษาถึงสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ของพืชทั้งสองต้นที่เก็บจากประ

เทศไทย จึงเป็นที่น่าสนใจว่าสารเคมีในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ที่พบจะมีสารเหมือน หรือต่างกันอย่างไร กับที่เคยรายงานไว้ที่พบในต่างประเทศ

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1 เพื่อเป็นการหาสารใหม่ในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ซึ่งเป็นสารที่ยังไม่มีการค้นพบในต่างประเทศ หรือที่ใด มาก่อน รวมทั้งจากผลงานที่กำลังดำเนินการอยู่จาก ใบดินเบ็ดเล็ก (*Rauvolfia sumatrana* Jack) และมูกขาว (*Hunteria Zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw.)

2 เพื่อศึกษาถึงสูตรโครงสร้างทางเคมี คุณสมบัติทางกายภาพ และคุณสมบัติทางเคมีของสารใหม่ที่แยกได้จากพืชดังกล่าว โดยเฉพาะสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์

3 เพื่อศึกษาว่าสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ที่พบในต้นไม้ชนิดเดียวกัน แต่เก็บจากแหล่งที่ต่างกันจะมีชนิด และปริมาณเหมือนหรือต่างกันอย่างไร โดยดูจากจำนวนและชนิดของสารที่แยกได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย

1 มีโอกาสพบสารใหม่ ซึ่งเป็นสารที่ยังไม่มีการค้นพบในประเทศไทย หรือที่ใดมาก่อนในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์จากพืชทั้งสองชนิดดังกล่าว

2 เป็นการยืนยันว่า สารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ที่พบในต้นไม้ชนิดเดียวกัน แต่เก็บจากแหล่งที่ต่างกัน อาจมีชนิดและปริมาณของสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ต่างกัน โดยดูจากจำนวนและชนิดของสารที่แยกได้

3 ได้ศึกษาถึงสูตรโครงสร้างทางเคมี คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารในกลุ่มอินโดลแอลคาลอยด์ ที่พบในพืชทั้งสองชนิดดังกล่าว

วัสดุและอุปกรณ์

ตัวอย่างพืช

โใบดินเป็ดเล็ก (*Rauvolfia sumatrana* Jack, Apocynaceae) เก็บจากสวนสมุนไพร คณะเภสัช ศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เก็บครั้งแรกเมื่อเดือนกุมภาพันธ์ 2532 และเก็บครั้งที่ 2 เมื่อเดือนเมษายน 2536 โใบและเปลือกต้นมูกขาว เก็บครั้งแรกจากน้ำตกโตนงาช้าง อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา เมื่อเดือนมิถุนายน 2535 เก็บครั้งที่ 2 จากน้ำตกเขาพระแก้ว วนอุทยานเขาพระแก้ว อ. กลาง จ. ภูเก็ต เมื่อเดือนสิงหาคม 2536

ตัวอย่างแห้งของพืชทั้งสองชนิด เก็บไว้ที่ภาควิชาเภสัชเวทและเภสัชพฤกษศาสตร์ คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

1. Chromatography

1.1 Analytical thin-layer chromatography

Absorbent : Precoated TLC plates of silica gel 60 F-254 (Merck)
Precoated TLC plates of alumina oxide, F-254, type E (Merck)

Technique : one way, ascending, 5 cm

Temperature : room temperature

Solvent system : solvent ที่เหมาะสม

Detection : a) UV light at wavelength 254 nm

b) Dragendorff's spray reagent

solution A : bismuth subnitrate 850 mg

glacial acetic acid 10 ml

H₂O 40 ml

solution B : potassium iodide 8 mg

H₂O 20 ml

เวลาใช้น้ำ solution A และ B อย่างละ 5 ml ผสมกับ glacial acetic acid 20 ml และน้ำกลั่น 70 ml

c) 5% ceric ammonium sulfate in 85% phosphoric acid
(spraying reagent)

1.2 Preparative thin-layer chromatography

Adsorbent : silica gel 60 GF-254 (Merck)
Technique : one way, ascending, 15 cm
Temperature : room temperature
Solvent system : solvent ที่เหมาะสม
Detection : a) UV light at wavelength 254 nm

1.3 Column chromatography

Absorbent : silica gel 60, 70-230 mesh for open column (Merck), silica gel 60, 230-400 mesh for flash column (Merck), aluminium oxide 90 active, neutral 70-230 mesh (Merck), Precoated of Kusano CPS-HS-221-05 for MPLC
Technique : open column, flash column and medium pressure column chromatography
Temperature : room temperature
Packing : บรรจุ adsorbent โดยวิธีบรรจุแห้งลงใน column
Additional of alkaloidal material to column :
ละลายตัวอย่างสารสกัดแอลคาลอยด์ใน organic solvent จำนวนน้อยๆ แล้วถ่ายลงใน column
Solvent system : ตามที่ระบุในวิธีการวิจัย
Detection : โดย TLC และ UV light at wavelength 254 nm

2. Physical constant

ทำการวัดจุดหลอมเหลวของแอลคาลอยด์ด้วยเครื่อง Yanagimoto Micro Melting Point Apparatus (hot stage) และค่าของจุดหลอมเหลวที่วัดได้ยังไม่ถูกต้องสมบูรณ์

3. Spectroscopy

- 3.1 UV spectra วัดด้วยเครื่อง Hitachi UV-3400 spectrometer ใน MeOH
- 3.2 IR spectra วัดด้วยเครื่อง Hitachi 260 spectrometer ใน KBr disc หรือใน chloroform
- 3.3 $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ spectra วัดด้วยเครื่อง JEOL JNM-GSX 500A spectrometer โดยใช้ TMS เป็น internal standard ใน CDCl_3 หรือสารละลายอื่นตามที่ระบุ
- 3.4 MS spectra วัดด้วยเครื่อง JEOL JMS-HX 101A และ JMS-205 spectrometer
- 3.5 CD spectra วัดด้วยเครื่อง Jasco J-500 A ใน MeOH
- 3.6 $[\alpha]_D$ วัดด้วยเครื่อง DIP-140 Polarimeter ใน MeOH หรือ CDCl_3 ตามที่ระบุ

4. Solvents

สารละลายอินทรีย์ที่ใช้ มีทั้ง analytical grade และ commercial grade ชนิดหลังทำการกลั่น ก่อนใช้

Analytical grade

acetone	(Merck)
acetonitrile	(Merck, Wako Pure Chemical Industries)
benzene	(Merck)
dichloromethane	(Nacalai Tesque Inc.)
dioxane	(Kanto Chemical Co. Inc.)
ethanol	(Merck)
ethyl acetate	(Merck, J.T. Baker)
iso-propanol	(Merck)
methanol	(Merck, J.T. Baker)
n-butanol	(Merck)
n-hexane	(Merck, J.T. Baker)
pyridine	(Kanto Chemical Co. Inc.)

tetrahydrofuran (Kanto Chemical Co. Inc.)

5. Chemicals

25% ammonia solution (Merck)

anhydrous sodium sulfate (Merck)

conc. hydrochloric acid (Merck)

conc. sulfuric acid (Merck)

ceric ammonium sulfate (Wako Pure Chemical Industries)

glacial acetic acid (Nacalai Tesque Inc.)

bismuth subnitrate (May & Baker)

potassium iodide (May & Baker)

ethanethiol

acetic anhydride (Kanto Chemical Co. Inc.)

diazomethane

sodium carbonate (May & Baker)

amberlite IRA-93 (Nacalai Tesque Inc.)

amberlite IR-120B (Nacalai Tesque Inc.)

p-dimethylaminopyridine (Wako Pure Chemical Industries)

anhydrous magnesium sulfate (Wako Pure Chemical Industries)

β -D-(+)-glucose (Nacalai Tesque Inc.)

sodium borohydride (Kanto Chemical Co. Inc.)

tetra-n-butylammonium hydrogensulfate (Nacalai Tesque Inc.)

ceric sulfate (Kanto Chemical Co. Inc.)

วิธีการและผลการวิจัย

(Methode and Result)

1. การสกัดและแยกแอลคาลอยด์จากใบตีนเป็ดเล็ก

1.1 การสกัดแอลคาลอยด์

ใบตีนเป็ดเล็กที่อบแห้งบดอย่างหยาบ ๆ จำนวน 2.6 กิโลกรัม เก็บเมื่อเดือน เมษายน 2536 นำมาหมักด้วย 25% NH_4OH เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำมาแช่ด้วย alcohol จำนวน 15 ลิตร เป็นเวลา 3 วัน กรอง นำสารละลายที่กรองได้ระเหยแห้งภายใต้การลดความดัน ภาวที่เหลือแช่สกัดด้วย alcohol อีก 2 ครั้ง สารละลายที่สกัดได้นำมาระเหยแห้งรวมกัน ได้เป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลว สกัดสารกึ่งแข็งกึ่งเหลวนี้ด้วย 10% HCl จำนวน 3 X 400 ml กรอง ล้างสารละลายกรดด้วย n-hexane จำนวน 2 ครั้ง ๆ ละ 600 ml จากนั้นปรับ สารละลายกรดให้เป็นด่าง (pH 7) ด้วยสารละลาย 25% ammonia สกัดแอลคาลอยด์จากสารละลายด่างด้วย chloroform 4 ครั้ง ๆ ละ 600 ml ล้างสารละลาย chloroform ด้วยน้ำกลั่น จำนวน 2 ครั้ง ๆ ละ 500 ml คุคน้ำที่หลงเหลืออยู่ในสารละลาย Chloroform ด้วย anhydrous Na_2SO_4 ระเหยสารละลาย chloroform ให้แห้งภายใต้การลดความดัน ได้สารสกัดที่เป็นแอลคาลอยด์ (RB) 6.97 g.

1.2 การแยกแอลคาลอยด์

สารสกัดที่เป็นแอลคาลอยด์ RB 3.0 g นำมาแยกอย่างหยาบ ๆ ด้วย SiO_2 (300 g) column chromatography eluted column ด้วยสารละลาย 20% MeOH/EtOAc, 30% MeOH/EtOAc, 40% MeOH/EtOAc และ 50-100% MeOH/EtOAc โดยเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย eluting solvents ขึ้นเรื่อย ๆ จนไม่มีแอลคาลอยด์ออกมาจาก column ที่จะตรวจสอบได้ จากการแยกดังกล่าว สามารถแบ่ง แอลคาลอยด์ออกเป็น ส่วน ๆ ได้ 4 ส่วนใหญ่ ๆ ด้วยกัน คือ RB₁, RB₂, RB₃ และ RB₄ fractions เหล่านี้ นำมาแยกต่อยด้วย SiO_2 หรือ Al_2O_3 column chromatography, flash column chromatography, medium pressure column chromatography และ/ หรือ preparative TLC ที่เหมาะสม แยกได้ แอลคาลอยด์ 11-methoxystrictamine, cabufiline, harman, peraksine, rausutrine, 10-hydroxystrictamine, rausutranine และ compactinervine ตามแผนภูมิและรายละเอียดต่อไปนี้

Crude RB

SiO₂ column

→ 20% MeOH/EtOAc	RB ₁ → 11-methoxystrictamine (6), cabufiline (12), harman (4), peraksine (16)
→ 30% MeOH/EtOAc	RB ₂ → rausutrine (13), 10-hydroxystrictamine (7), rausutranine (14), compactinervine (17)
→ 40% MeOH/EtOAc	RB ₃
→ 50~100% MeOH/EtOAc	RB ₄

11-methoxystrictamine, cabufiline, harman และ peraksine

fraction RB₁ นำมาแยกด้วย Al₂O₃ flash column chromatography ใช้ 50% benzene/EtOAc 600 ml, 10% MeOH/EtOAc 200 ml และ MeOH เป็น eluting solvents รับ fraction ละ 30 ml แต่ละ fraction นำมาตรวจสอบบน TLC fraction ที่เหมือนกันรวมเข้าด้วยกัน fraction 3-13 (62.1 mg) นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ preparative TLC ใช้ 15% MeOH/CHCl₃ เป็น developing solvent แยกได้สาร 11-methoxystrictamine 56.0 mg และ cabufiline 18.4 mg fractions 14-21 (21.9 mg) นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ preparative TLC ใช้ 15% MeOH/EtOAc เป็น developing solvent แยกได้ harman 3.8 mg fraction 23-29 (242.6 mg) นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 10% MeOH/CHCl₃ เป็น eluting solvent แยกได้ peraksine 27.2 mg

rausutrine, 10-hydroxystrictamine, rausutranine, และ compactinervine

fraction RB₂ นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ column chromatography ใช้ 5% MeOH/CHCl₃ 300 ml, 10% MeOH/CHCl₃ 300 ml, 20% MeOH/CHCl₃ 300 ml, 30% MeOH/CHCl₃ 200 ml, และ MeOH เป็น eluting solvents รับ fraction ละ 20 ml นำแต่ละ fraction มาตรวจสอบด้วย TLC fraction 1-4 นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 20% MeOH/acetone เป็น eluting solvent แยกได้

rausutrine 2.8 mg fraction 5-7 นำมาแยกต่อด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ CHCl_3 ที่อิ่มตัวด้วย ammonia เป็น developing solvent แยกได้สาร 10-hydroxystriactamine 2.8 mg, rausutranine 3.3 mg และ compactinervine 1.1 mg.

ใบตีนเป็ดเล็กเก็บเมื่อเดือน กุมภาพันธ์ 2532 7.4 กิโลกรัม นำมาสกัดด้วยวิธีการเดียวกันดังกล่าวข้างบน ให้สารสกัดแอลคาลอยด์ (RA) 26.9 กรัม สารสกัดแอลคาลอยด์ 8.5 กรัม นำมาแยกสารให้บริสุทธิ์ด้วยวิธี โครมาโตกราฟี แยกได้สาร harman 3.6 mg, 11-methoxystriactamine 39.0 mg, β -carboline 1.0 mg, perakine 16.0 mg, tetraphyllicine 12.0 mg, flexicorine 12.2 mg และ lanceomigine 5.8 mg

2. การสกัดและแยกแอลคาลอยด์จากเปลือกต้นมูกขาว

2.1 การสกัดแอลคาลอยด์

เปลือกต้นแห้งบดอย่างหยาบ ๆ 1.5 kg ของมูกขาวเก็บเมื่อเดือนมิถุนายน 2535 นำมาหมักด้วย 25% NH_4OH solution เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำมาสกัดด้วย 95% EtOH จำนวน 7 lit. เป็นเวลา 3 วัน กรอง แล้วนำมาระเหยภายใต้การลดความดัน กากที่เหลือนำมาแช่ต่อด้วย 95% EtOH อีก 3 ครั้ง ๆ ละ 2 วัน กรองและระเหย ส่วนที่สกัดได้นำมารวมกันเป็นของเหลวหนืดหนัก 448 กรัม ละลายของเหลวหนืดด้วย 2% H_2SO_4 aq. solution จำนวน 10 ครั้ง ๆ ละ 100 ml กรอง และล้างสารละลายกรดด้วย benzene 2 ครั้ง ๆ ละ 100 ml ปรับสารละลายกรดให้เป็นด่าง (pH 9) ด้วยสารละลาย 25% ammonia สกัด แอลคาลอยด์จากสารละลายต่างด้วย CHCl_3 จำนวน 12 ครั้ง ๆ ละ 100 ml ล้างสารละลาย CHCl_3 ด้วยน้ำกลั่น จำนวน 2 ครั้ง ๆ ละ 100 ml กำจัดน้ำที่เหลือใน CHCl_3 ด้วย anhydrous H_2SO_4 ระเหยให้แห้งภายใต้การลดความดัน ได้สารสกัดที่เป็นแอลคาลอยด์ 26.2 g. สกัดสารละลายต่างด้วย n-BuOH จำนวน 10 ครั้ง ๆ ละ 80 ml ระเหยสารละลาย n-BuOH ให้แห้ง ให้สารสกัดด้วย n-BuOH 170 g.

2.2 การแยกแอลคาลอยด์

สารสกัดแอลคาลอยด์ 4.0 กรัม นำมาแยกให้เป็นส่วน ๆ (fractions) ด้วย SiO_2 column chromatography ใช้ CHCl_3 , 5% MeOH/ CHCl_3 , 10% MeOH/ CHCl_3 , 20% MeOH/ CHCl_3 , 30-50% MeOH/ CHCl_3 และ MeOH เป็น eluting solvent แบ่งเป็น fraction ต่าง ๆ คือ C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ และ C₆ ตามลำดับ fractions เหล่านี้นำมาแยกต่อด้วย SiO_2 column chromatography, flash column

chromatography, medium pressure column chromatography, และ/ หรือ preparative TLC ที่เหมาะสม ตามแผนภูมิและรายละเอียดต่าง ๆ ต่อไปนี้

Crude CHCl_3 extr. from stem barks

SiO_2 column

→ CHCl_3	C ₁
→ 5% MeOH/ CHCl_3	C ₂ → (+)-eburnamonine (48), (+)-eburnamenine (49)
→ 10% MeOH/ CHCl_3	C ₃ → (+)-isoeburnamine (45), (-)-eburnamine (42), pleiocarpamine (33)
→ 20% MeOH/ CHCl_3	C ₄ → tubotaiwine (39), pleiomutinine (53), yohimbol (29)
→ 30~50% MeOH/ CHCl_3	C ₅
→ MeOH	C ₆

(+)-eburnamonine และ (+)-eburnamenine

fraction C₂ นำมาแยกต่อยด้วย SiO_2 flash column chromatography ใช้ 10% n-hexane/EtOAc เป็น eluting solvent จากนั้นทำการแยกให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ 20% acetone/n-hexane เป็น developing solvent แยกได้ (+)-eburnamonine 7.1 mg และ (+)-eburnamenine 8.2 mg

(+)-isoeburnamine

(+)-isoeburnamine ทำการตกผลึกโดยตรงใน MeOH จาก fraction C₃ ได้น้ำหนัก 42.7 mg

(-)-eburnamine และ pleiocarpamine

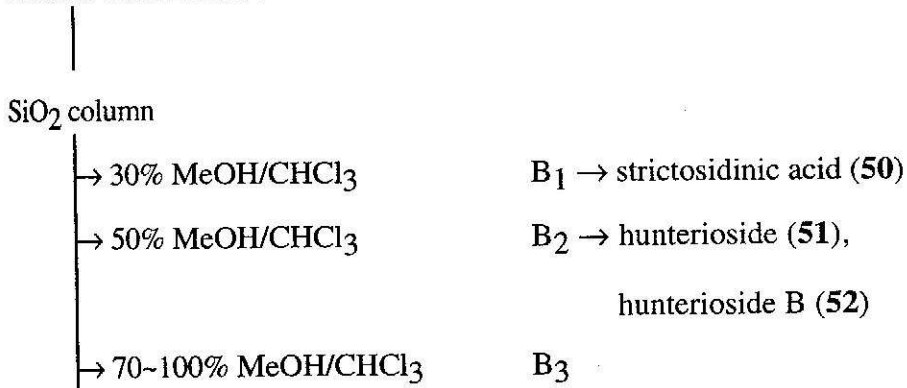
Fraction C₃ หลังจากที่ได้ตกผลึกเอา (+)-isoeburnamine ออกไปแล้ว นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 10% MeOH/EtOAc เป็น eluting solvent แยกได้ (-)-eburnamine 32.7 mg (ตกผลึกจาก MeOH) และ pleiocarpamine 70.8 mg (ตกผลึกจาก MeOH)

Tubotaiwine, pleiomutinine และ yohimbol

fraction C₄ นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ CHCl₃ ที่อิ่มตัวด้วย ammonia เป็น eluting solvent โดยรับ fraction ละ 40 ml fraction ที่ 4 นำมาแยกด้วยเครื่อง MPLC column chromatography ใช้ CHCl₃ : EtOAc : MeOH (4 : 4 : 1) เป็น eluting solvent แยกได้ tubotaiwine 13.9 mg fraction ที่ 5 นำมาแยกด้วย MPLC column chromatography ใช้ 10% MeOH/EtOAc เป็น eluting solvent แยกได้ pleiomutinine 91.2 mg โดยตกผลึกจาก MeOH fraction ที่ 11-13 นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 3% MeOH/CHCl₃ ที่อิ่มตัวด้วย ammonia เป็น developing solvent แยกได้ yohimbol 9.8 mg.

สารสกัดด้วย n-BuOH 3.0 กรัม นำมาแยกอย่างหยาบ ๆ ด้วย SiO₂ column chromatography ใช้ 30% MeOH/CHCl₃, 50% MeOH/CHCl₃, และ 70~100% MeOH/CHCl₃ เป็น eluting solvent ซึ่งสามารถแบ่งเป็น fractions ย่อย ๆ คือ B₁, B₂ และ B₃ ตามลำดับ ตามแผนภูมิ และรายละเอียดข้างล่างนี้

Crude n-BuOH extr. from stem barks



strictosidinic acid

fraction B₁ นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ CHCl₃ : MeOH : H₂O (6 : 3 : 0.5) เป็น eluting solvent แยกได้ strictosidinic acid 35.0 mg

hunterioside และ hunterioside B

fraction B₂ นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ CHCl₃ : MeOH : H₂O (6 : 3 : 0.5) เป็น eluting solvent แยกได้ hunterioside 15.0 mg และ hunterioside B 4.2 mg

3. การสกัดและแยกสารจากใบมูกขาว**3.1 การสกัดแอลคาลอยด์**

ใบมูกขาวบดแห้ง เก็บเมื่อเดือนสิงหาคม 2536 จำนวน 2.5 kg นำมาหมักด้วย 25% NH₄OH solution 450 ml เป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำมาสกัดด้วย 95% EtOH จำนวน 12 lit. เป็นเวลา 3 วัน กรอง แล้วนำมาระเหยภายใต้การลดความดัน กากที่เหลือนำมาแช่ด้วย 95% MeOH อีก 3 ครั้ง ๆ ละ 2 วัน กรองและระเหย ส่วนที่สกัดได้นำมารวมกันเป็นของเหลวหนืดหนัก 799.5 กรัม ละลายสารสกัดนี้ด้วย 2% H₂SO₄ aq. solution จำนวน 10 ครั้ง ๆ ละ 250 ml กรอง และล้างสารละลายกรดด้วย benzene 2 ครั้ง ๆ ละ 100 ml ปรับสารละลายกรดให้เป็นด่าง (pH 9) ด้วยสารละลาย 25% ammonia สกัดแอลคาลอยด์จากสารละลายต่างด้วย CHCl₃ จำนวน 8 ครั้ง ๆ ละ 400 ml ล้างสารละลาย CHCl₃ ด้วยน้ำกลั่นจำนวน 3 ครั้ง ๆ ละ 800 ml กำจัดน้ำที่เหลือใน CHCl₃ ด้วย anhydrous Na₂SO₄ ระเหยให้แห้งภายใต้การลดความดัน ได้สารสกัดที่เป็นแอลคาลอยด์ (L) 19.0 g. สกัดสารละลายต่างด้วย n-BuOH จำนวน 5 ครั้ง ๆ ละ 400 ml ระเหยสารละลาย n-BuOH ให้แห้ง ให้สารสกัดด้วย n-BuOH 33.0 g.

ใบจากต้นมูกขาว เก็บเมื่อเดือน มิถุนายน 2535 บดแห้งจำนวน 1.5 กิโลกรัม นำมาสกัดด้วยวิธีการต่าง ๆ ดังกล่าวข้างบน ได้สารสกัดด้วย CHCl₃ (A) 10.5 กรัม

3.2 การแยกแอลคาลอยด์

สารสกัดแอลคาลอยด์ A จำนวน 10.5 กรัม นำมาแยกอย่างหยาบ ๆ ด้วย SiO₂ Column Chromatography ใช้ 5% MeOH /CHCl₃ 10% MeOH/CHCl₃, 20% MeOH/CHCl₃,

30% MeOH/CHCl₃, และ 50% MeOH/CHCl₃, เป็น eluting solvents. 10% MeOH/CHCl₃ eluent จาก column นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ Flash Column Chromatography ใช้ CHCl₃ และ CHCl₃ กับ MeOH เป็น eluting solvent ในอัตราส่วนที่เพิ่มความมีขั้วของ eluting solvent มากขึ้นเรื่อย ๆ สามารถแยกได้ deformylcorymine 115.9 mg และ corymine 923.3 mg 10~20% MeOH/CHCl₃ eluent นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ n-hexane/EtOAc ในอัตรา ส่วน 1 : 1 และ 1 : 2 และ EtOAc เป็น eluting solvents แยกได้ deformylcorymine 58.3 mg corymine 1182.3 mg, deformylcoryzeylamine 63.0 mg และ coryzeylamine 17.9 mg 20% MeOH/CHCl₃ eluent นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ flash column chromatography และ SiO₂ preparative TLC ให้ fluorocarpamine 1.9 mg และ lanceomigine 19.4 mg 30~50% MeOH/CHCl₃ eluent นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 5-7% MeOH/CHCl₃ เป็น eluting solvent แยกได้ N₀-methyl-3 α -amino-*sec*-voacarpine 43.6 mg

สารสกัดแอลคาลอยด์ L จำนวน 10.15 g นำมาแยกอย่างหยาบ ๆ ด้วย SiO₂ column chromatography ใช้ 5% MeOH/CHCl₃, 10% MeOH/CHCl₃, 20% MeOH/CHCl₃, 30% MeOH/CHCl₃ และ MeOH เป็น eluting solvent โดยเพิ่มความมีขั้วของ eluting solvent ขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งสามารถแยกเป็น Fractions ต่าง ๆ คือ L₁, L₂, L₃, L₄ และ L₅ fractions ต่าง ๆ เหล่านี้ นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ column chromatography, flash column chromatography, medium pressure column chromatography และ /หรือ preparative TLC ตามความเหมาะสม คังแผนภูมิและรายละเอียดข้างล่างนี้

Crude CHCl_3 extr. from leaves (plant materials were collected in August, 1993)

SiO_2 column

- 5% MeOH/ CHCl_3 L₁ → corymine (23), deformylcoryzeylamine (38),
coryzeylamine (37), N_a -demethylcorymine (22),
 N_a -demethyldeformylcorymine (21),
pleiocarpamine (33), tubotaiwine (39)
- 10% MeOH/ CHCl_3 L₂ → 17S 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66),
17R 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67)
- 20% MeOH/ CHCl_3 L₃
- 30% MeOH/ CHCl_3 L₄ → hunteriatryptamine (68)
- MeOH L₅

coryming, deformylcoryzeylamine, coryzeylamine, N_a -demethylcorymine, N_a -demethyldeformylcorymine.

Fraction L₁ นำมาแยกด้วย SiO_2 column chromatography ใช้ 40% $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ 500 ml, EtOAc 500 ml 5% MeOH/EtOAc 500 ml 10% MeOH/EtOAc 1000 ml 20% MeOH/EtOAc 300 ml และ MeOH เป็น eluting solvent รับ fraction ละ 50 ml fraction ที่ 6-14 นำมาแยกด้วย SiO_2 flash column chromatography ใช้ CHCl_3 ที่อิ่มตัวด้วยแอมโมเนีย เป็น eluting solvent แยกได้ corymine 1747.4 mg ซึ่งตกผลึกเป็นรูปเข็มสีขาวจาก EtOAc Fractions 19-26 นำมาแยกด้วย SiO_2 flash column chromatography ใช้ 3% MeOH/ CHCl_3 เป็น eluting solvent จากนั้นแยกให้บริสุทธิ์ขึ้นด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ EtOAc เป็น developing solvent ให้ deformylcoryzeylamine 25.2 mg และ coryzeylamine 101.6 mg Fractions 32-42 นำมาผ่าน SiO_2 flash column chromatography ใช้ 5% MeOH/ CHCl_3 เป็น eluting solvent แล้วแยกด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ 15% MeOH/EtOAc เป็น developing solvent ให้ N_a -demethylcorymine 34.8 mg และ N_a -demethyldeformylcorymine 10.6 mg Fraction 43 นำมาแยกด้วย SiO_2 flash

column chromatography แล้วตามด้วย SiO₂ preparative TLC ใช้ 3% MeOH/CHCl₃ ที่อิ่มตัวด้วยแอมโมเนียเป็น developing solvent แยกได้ pleiocarpamine 13.1 mg และ tubotaiwine 14.0 mg

(17S)- และ (17R)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine

Fraction L₂ นำมาผ่าน SiO₂ column chromatography ใช้ 5% MeOH/CHCl₃ ที่อิ่มตัว ด้วยแอมโมเนีย 500 ml เป็น eluting solvent รับ fractions ละ 30 ml และตรวจสอบด้วย TLC Fractions 5-7 จาก column นำมาแยกต่อกด้วย Al₂O₃ flash column chromatography ใช้ 10% MeOH/EtOAc เป็น eluting solvent แยกได้ (17S)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine 45.8 mg และ (17R)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine 54.6 mg

Hunteriatryptamine

Fraction L₄ นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 20% MeOH/EtOAc 400 ml เป็น eluting solvent รับ fraction ละ 10 ml และตรวจสอบด้วย TLC fractions 4-6 นำมาแยกต่อกด้วย SiO₂ preparative TLC ใช้ CHCl₃ : n-hexane : MeOH (5 : 2 : 2) เป็น eluting solvent แยกได้ hunteriatryptamine 13.7 mg

4. Isolated Alkaloids and Their Yields

4.1 *Rauvolfia sumatrana* Jack

The isolated alkaloids and their yields from the leaves of *Rauvolfia sumatrana* are shown as follows:

Alkaloids	First collection (February, 1989)		Second collection (April, 1993)	
	mg	%	mg	%
harman (4)	3.6	0.04	3.8	0.1
11-methoxystrictamine (6)	39.0	0.5	56.0	1.9
β -carboline (5)	1.0	0.01	-	-
perakine (15)	16.0	0.2	-	-
tetraphyllicine (9)	12.0	0.1	-	-
flexicorine (11)	12.2	0.1	-	-
lanceomigine (10)	5.8	0.07	-	-
cabufiline (12)	-	-	18.4	0.6
peraksine (16)	-	-	27.2	0.9
rausitrine (13)	-	-	2.8	0.1
10-hydroxystrictamine (7)	-	-	2.8	0.1
rausutranine (14)	-	-	3.3	0.1
compactinervine (17)	-	-	1.1	0.04
Total	89.6	1.02	115.4	3.84

% : based on crude base

4.2 *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw.

The isolated alkaloids and their yields from the stem barks and the leaves of *Hunteria zeylanica* are shown as follows:

4.2.1 The first collection (June 1992, stem barks and leaves)

Alkaloids	Stem barks		Leaves	
	mg	%	mg	%
(+)-eburnamonine (48)	7.1	0.2	-	-
(+)-eburnamenine (49)	8.2	0.2	-	-
(+)-isoeburnamine (45)	42.7	1.1	-	-
(-)-eburnamine (42)	132.7	3.3	-	-
pleiocarpamine (33)	70.8	1.8	-	-
tubotaiwine (39)	13.9	0.3	-	-
pleiomutinine (53)	91.2	2.3	-	-
yohimbol (29)	9.8	0.2	-	-
strictosidinic acid (50)	35.0	1.2	-	-
hunterioside (51)	15.0	0.5	-	-
hunterioside B (52)	4.2	0.1	-	-
corymine (23)	-	-	2105.6	20.1
deformylcorymine (65)	-	-	174.2	1.7
deformylcoryzeylamine (38)	-	-	63.0	0.6
coryzeylamine (37)	-	-	17.9	0.2
fluorocarpamine (69)	-	-	1.9	0.02
lanceomigine (10)	-	-	19.4	0.2
<i>N</i> _B -methyl-3 α -amino- <i>seco</i> - voacarpine (70)	-	-	43.6	0.4
Total	430.6	11.2	2425.6	23.1

% : based on crude base

4.2.2 The second collection (August 1993, leaves)

Alkaloids	Leaves	
	mg	%
corymine (23)	1747.4	17.2
deformylcoryzeylamine (38)	25.2	0.2
coryzeylamine (37)	101.6	1.0
<i>N</i> _a -demethylcorymine (22)	34.8	1.0
<i>N</i> _a -demethyldeformylcorymine (21)	10.6	0.1
pleiocarpamine (33)	13.1	0.1
tubotaiwine (39)	14.0	0.1
17 <i>S</i> 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66)	45.8	0.5
17 <i>R</i> 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67)	69.3	0.7
hunteriatryptamine (68)	13.7	0.1
Total	2075.5	20.4

% : based on crude base

Characterization and Identification of Isolated Alkaloids

1. Harman (4)

Harman was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 203.2, 233.6, 287.0, 334.7, 348.0

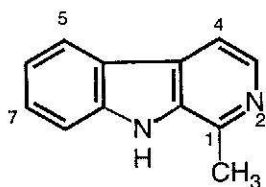
EI-MS m/z (%) : 182 (M^+ , 100), 154 (21), 91 (10)

$^1\text{H-NMR}$ δ : 8.37 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-3), 8.16 (1H, br-s, N-H), 8.12

(1H, dd, $J = 7.9, 1.0$ Hz, H-5), 7.83 (1H, d, $J = 5.3$ Hz, H-4), 7.55 (1H, td, $J = 5.7,$

1.0 Hz, H-7), 7.53 (1H, dd, $J = 5.7, 2.3$ Hz, H-8), 7.30 (1H, ddd, $J = 7.9, 5.7, 2.3$

Hz, H-6), 2.84 (3H, s, Me).

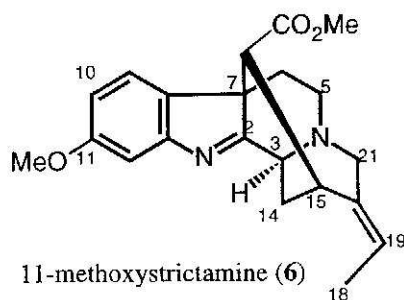


harman (4)

2. 11-Methoxystrictamine (6)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

CD $\Delta\epsilon^{24.5}$ (nm)	: 0 (213), -3.00 (219), -20.65 (238), 0 (250), +10.66 (276), 0 (346), (c = 0.000455, MeOH)
UV λ_{\max} nm (log ϵ)	: 228.8 (4.08), 278.7 (3.40)
IR (KBr) cm^{-1}	: 3400 (br), 2910, 1735, 1595
EI-MS m/z (%)	: 352 (M^+ , 100), 322 (11), 293 (45), 264 (13), 210 (10), 121 (9)
HR-FABMS	: Found 353.1864, requires 353.1865 leading to the chemical formula $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$ ($\text{M}+\text{H}$) ⁺
$^1\text{H-NMR}$ δ	: 7.30 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-9), 7.19 (1H, d, J = 2.4 Hz, H- 12), 6.71 (1H, dd, J = 8.3, 2.4 Hz, H-10), 5.49 (1H, q, j = 7.1 Hz, H-19), 4.66 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-3), 4.04 (1H, br-d, J = 16.9 Hz, H-21 β), 3.83 (3H, s, Ar-OMe), 3.72 (3H, s, COOMe), 3.67 (1H, td, J = 14.4, 6.1 Hz, H-6 β), 3.50 (1H, br-s, H-15), 3.10 (1H, d, J = 16.9 Hz, H-21 α), 2.70 (1H, dd, J = 13.6, 5.8 Hz, H-5 α), 2.68 (1H, ddd, J = 13.6, 5.4, 2.7 Hz, H-14), 2.58 (1H, td, J = 14.2, 4.9 Hz, H-5 β), 2.07 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-16), 1.97 (1H, dd, J = 14.6, 4.9 Hz, H-6 α), 1.73 (1H, dd, J = 13.6, 2.9 Hz, H-14), 1.54 (3H, dd, J = 7.1, 2.7 Hz, H-18).
$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 1, page 64.



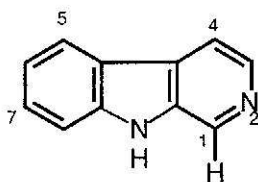
3. β -Carboline (5)

β -Carboline was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 211.5, 233.3, 281.9, 288.3, 337.4, 350.6

EI-MS m/z (%) : 168 (M^+ , 100), 140 (25), 114 (12)

$^1\text{H-NMR}$ δ : 11.65 (1H, s, NH), 9.55 (1H, s, H-1), 8.35 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, H-3), 8.28 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-4), 8.23 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 7.80 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-8), 7.74 (1H, td, $J = 8.3, 0.8$ Hz, H-7), 7.42 (1H, td, $J = 8.0, 1.1$ Hz, H-6).

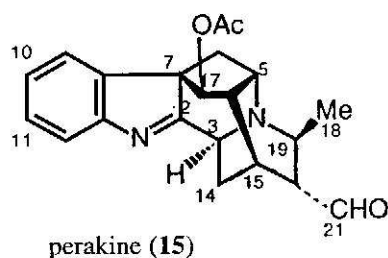


β -carboline (5)

4. Perakine (15)

Perakine was obtained as white small crystals from diethyl ether.

UV λ_{\max} nm	: 219.4, 257.1
IR (KBr) cm^{-1}	: 3430 (br), 2960, 1740, 1720, 1595, 1240
EI-MS m/z (%)	: 350 (M^+ , 100), 321 (20), 251 (17), 196 (34), 168 (73)
$^1\text{H-NMR}$ δ	: 9.84 (1H, d, $J = 0.6$ Hz, CHO), 7.78 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-12), 7.61 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.48 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-12), 7.39 (1H, td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, H-10), 7.23 (1H, td, $J = 7.4, 0.8$ Hz, H-11), 4.94 (1H, d, $J = 1.1$ Hz, H-17), 4.18 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-3), 3.63 (1H, dd, $J = 6.1, 5.8$ Hz, H-5), 3.33 (1H, dq, $J = 9.1, 6.6$ Hz, H-19), 2.88 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-15), 2.81 (1H, dd, $J = 11.8, 5.0$ Hz, H-6 α), 2.47 (1H, dd, $J = 5.8, 5.5$ Hz, H-16), 2.18 (3H, s, OAc), 2.17 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-20), 1.77 (1H, dd, $J = 14.8, 9.6$ Hz, H-14 α), 1.65 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6 β), 1.60 (1H, dd, $J = 14.8, 5.2$ Hz, H-14 β), 1.29 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18).
$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 1, page 64.



5. Tetraphyllicine (9)

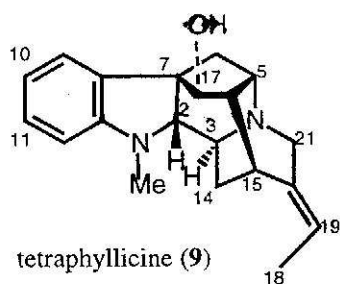
This base was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 205.4, 283.8

IR (KBr) cm^{-1} : 3440 (br), 1605, 1300, 1260

EI-MS m/z (%) : 308 (M^+ , 100), 236 (10), 183 (42), 144 (18)

$^1\text{H-NMR}$ δ : 7.45 (1H, dd, $J = 7.2, 1.1$ Hz, H-9), 7.15 (1H, td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, H-11), 6.79 (1H, td, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-10), 6.65 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-12), 5.25 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-19), 4.47 (1H, s, H-17), 3.47 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.42 and 3.36 (each 1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-21), 3.12 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-15), 3.04 (1H, t, $J = 5.5$ Hz, H-5), 2.77 (3H, s, N-Me), 2.65 (1H, s, H-2), 2.16 (1H, td, $J = 5.8, 1.4$ Hz, H-16), 2.06 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-6 α), 1.92 (1H, dd, $J = 11.8, 5.2$ Hz, H-6 β), 1.84-1.80 (2H, m, H-14), 1.66 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-18).



6. Flexicorine (11)

Flexicorine was obtained as a red amorphous solid

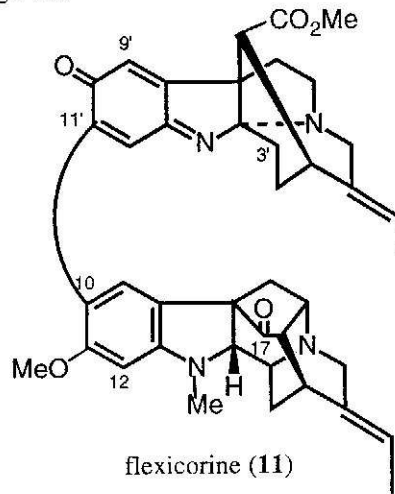
UV λ_{\max} nm : 213.8, 277.0, 463.7

EI-MS m/z (%) : 674 (M^+ , 78), 368 (16), 313 (22), 264 (21), 236 (34),
137 (16), 57 (100)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 6.92 (1H, s, H-9), 6.47 (1H, s, H-12), 5.37 (1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-19), 3.75 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-3), 3.74 (3H, s, Ar-OMe), 3.56 (1H, ddd, $J = 15.6, 2.4, 2.2$ Hz, H-21 α), 3.47 (1H, br-d, $J = 15.8$ Hz, H-21 β), 3.25 (1H, dd, $J = 6.1, 5.6$ Hz, H-5), 3.17 (1H, t, $J = 5.4$ Hz, H-15), 2.86 (3H, s, N-Me), 2.72 (1H, s, H-2), 2.63 (1H, dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz, H-16), 2.33 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-6 α), 1.99 (1H, dd, $J = 14.4, 4.1$ Hz, H-14 α), 1.81 (1H, dd, $J = 12.5, 5.1$ Hz, H-6 β), 1.66 (3H, dd, $J = 6.6, 1.2$ Hz, H-18), 1.43 (1H, dd, $J = 14.4, 5.2$ Hz, H-14 β), 7.28 (1H, s, H-12'), 6.56 (1H, s, H-9'), 5.51 (1H, q, $J = 6.6$ Hz, H-19'), 4.01 (1H, br-d, $J = 15.4$ Hz, H-21' β), 3.79 (3H, s, COOMe'), 3.77 (1H, s, H-15'), 3.04 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21' α), 2.75 (1H, ddd, $J = 14.4, 9.0, 2.5$ Hz, H-5' α), 2.75 (1H, ddd, $J = 14.4, 11.2, 6.1$ Hz, H-5' β), 2.72 (1H, ddd, $J = 13.1, 10.0, 2.2$ Hz, H-3' α), 2.54 (1H, ddd, $J = 14.4, 11.2, 9.0$ Hz, H-6' α), 1.96 (1H, br-dd, $J = 14.4, 9.6$ Hz, H-14' β), 1.90 (1H, ddd, $J = 14.4, 6.1, 2.9$ Hz, H-6' β), 1.86 (1H, br-dd, $J = 14.4, 7.8$ Hz, H-14' α), 1.65 (3H, dd, $J = 6.8, 1.7$ Hz, H-18'), 1.41 (1H, ddd, $J = 13.1, 12.2, 6.1$ Hz, H-3' β).

$^{13}\text{C-NMR}$

: See Table 2, page 65.



7. Lanceomigine (10)

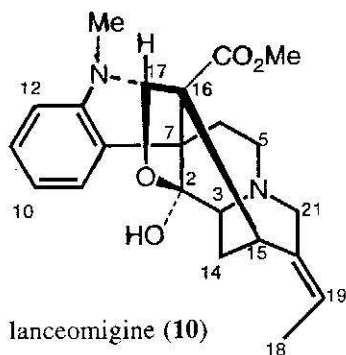
Lanceomigine was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 205.9, 256.8, 298.1

EI-MS m/z (%) : 382 (M^+ , 63), 337 (63), 236 (28), 194 (47), 122 (100).

$^1\text{H-NMR}$ δ : 7.28 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-9), 7.19 (1H, td, $J = 8.0, 1.4$ Hz, H-11), 6.83 (1H, td, $J = 7.7, 1.1$ Hz, H-10), 6.57 (1H, dd, $J = 8.0, 1.1$ Hz, H-12), 5.39 (1H, q, $J = 7.2$ Hz, H-19), 4.79 (1H, s, H-17), 3.97 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-21 α), 3.57 (1H, dd, $J = 13.8, 3.3$ Hz, H-5 α), 3.57 (1H, dd, $J = 3.3, 2.2$ Hz, H-3), 3.55 (3H, s, OMe), 3.55 (1H, dd, $J = 4.1, 1.9$ Hz, H-15), 2.96 (3H, s, N-Me), 2.94 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-21 β), 2.92 (1H, ddd, $J = 16.2, 13.8, 5.2$ Hz, H-6 β), 2.77 (1H, dd, $J = 13.8, 5.2$ Hz, H-5 β), 2.29 (1H, ddd, $J = 13.6, 4.1, 2.2$ Hz, H-14 β), 2.25 (1H, dd, $J = 16.2, 3.8$ Hz, H-6 α), 2.03 (1H, ddd, $J = 13.6, 3.3, 1.9$ Hz, H-14 α), and 1.48 (3H, dd, $J = 7.2, 2.5$ Hz, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 1, page 64.



8. Cabufiline (12)

Cabufiline was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm	: 213.6, 252.3, 310.9
IR (KBr) cm^{-1}	: 3430, 2950, 1740, 1620, 1492, 1466
EI-MS m/z (%)	: 750 (M^+ , 100), 732 (93), 598 (15), 276 (7),
HR-FABMS	: found 751.4072, requires 751.4071 leading to the chemical formula $C_{44}H_{55}N_4O_7 (M+H)^+$
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ	: 6.69 (1H, s, H-9), 6.41 (1H, s, H-12), 3.94 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-3), 3.66 (3H, s, Ar-OMe), 3.59 (3H, s, 17-OMe), 3.54 (1H, ddd, $J = 13.7, 13.7, 4.9$ Hz, H-5 α), 3.20 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21 α), 3.02 (1H, q, $J = 5.8$ Hz, H-19), 2.99 (1H, d, $J = 3.9$ Hz, H-16), 2.67 (3H, s, N-Me), 2.58 (1H, s, H-2), 2.56 (1H, ddd, $J = 14.7, 14.7, 5.7$ Hz, H-6 β), 2.48 (1H, d, $J = 3.1$ Hz, H-15), 2.40 (1H, dd, $J = 13.7, 5.6$ Hz, H-5 β), 2.36 (1H, H-14), 2.20 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-21 β), 1.73 (1H, H-14), 1.44 (1H, dd, $J = 14.6, 4.1$ Hz, H-6 α), 1.10 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, H-18), 6.93 (1H, s, H-9'), 5.98 (1H, s, H-12'), 5.35 (1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-19'), 3.73 (3H, s, 17'-OMe), 3.69 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21' α), 3.49 (3H, s, Ar-OMe'), 3.17 (1H, ddd, $J = 10.9, 10.9, 10.9$ Hz, H-5' α), 2.91 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21' β), 2.87 (1H, s, H-16'), 2.64 (1H, dd, $J = 10.5, 10.5$ Hz, H-5' β), 2.43 (3H, s, N'-Me), 2.29 (1H, ddd, $J = 13.9, 13.9, 9.5$ Hz, H-6' β), 1.78 (1H, dd, $J = 13.2, 9.6$ Hz, H-6' α), 1.54 (3H, dd, $J = 6.8, 1.5$ Hz, H-18), 2.18 & 1.57 (2H, H-3'), 1.78 & 1.73 (2H, H-14')

9. Peraksine (16)

Peraksine was obtained as a colorless amorphous solid

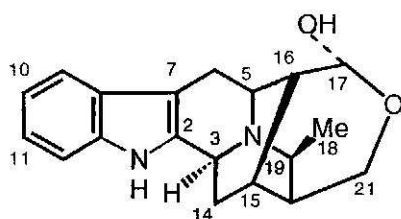
UV λ_{\max} nm : 223.5, 278.6

IR (KBr) cm^{-1} : 3400 (br), 2930, 1460, 920, 820, 750

EI-MS m/z (%) : 310 (M^+ , 17), 309 (18), 279 (5), 207 (8), 178 (6),
167 (19), 149 (100)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 10.73 (1H, s, NH), 7.32 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-9),
7.25 (1H, dd, $J = 8.1, 0.7$ Hz, H-12), 6.98 (1H, t, $J = 8.3, 1.2$ Hz, H-11), 6.91 (1H,
td, $J = 9.0, 1.2$ Hz, H-10), (1H, s, H-17), 3.99 (1H, t, $J = 8.6$ Hz, H-3), 3.84 (1H,
d, $J = 11.5$ Hz, H-21 α), 3.58 (1H, t, $J = 5.2$ Hz, H-5), 3.32 (1H, dd, $J = 12.0, 2.5$
Hz, H-21 β), 3.14 (1H, m, H-19), 2.80 (1H, dd, $J = 15.2, 6.6$ Hz, H-6 α), 2.45 (1H,
d, $J = 15.1$ Hz, H-6 β), 1.90 (1H, ddd, $J = 10.8, 10.8, 4.5$ Hz, H-14 α), 1.59 (1H, d,
 $J = 9.0$ Hz, H-15), 1.42 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-20), 1.35 (1H, m, H-14 β), 1.28 (1H,
d, $J = 4.4$ Hz, H-16), 1.27 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-18).

$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 1, page 64.



peraksine (16)

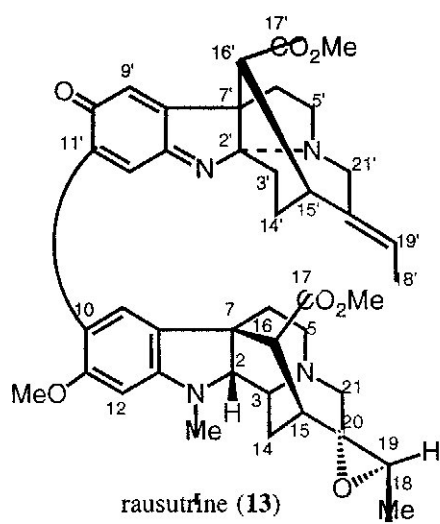
10. Rausutrine (13)

Rausutrine was obtained as a dark-red amorphous solid.

- CD $\Delta\epsilon^{23}$ (nm) : 0 (240), +5.24 (257), +0.19 (301), +0.58 (310), 0 (322),
-4.86 (355), -2.72 (394), -3.89 (418), 0 (470), (c =
0.000156, MeOH)
- UV λ_{\max} (log ϵ) nm : 277.9 (4.23), 478.4 (3.44)
- EI-MS m/z (%) : 722 ($M^+ + 2$, 16), 704 (13), 210 (8), 137 (14)
- HR-FABMS (+KI) : Found 723.3751, requires 723.3758 leading to the chemical
formula $C_{42}H_{51}N_4O_7 (M+2+H)^+$, and found 761.3329,
requires 761.3317 leading to the chemical formula
 $C_{42}H_{50}N_4O_7K (M+2+K)^+$
- 1H -NMR δ : 6.87 (1H, s, H-9), 6.25 (1H, s, H-12), 4.10 (1H, d, J =
5.1 Hz, H-3), 3.77 (3H, s, Ar-OMe), 3.74 (1H, ddd, J = 13.7, 13.7, 4.9 Hz, H-5 α),
3.70 (3H, s, 17-OMe), 3.47 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-21 α), 3.04 (1H, q, J = 5.9 Hz,
H-19), 2.95 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-16), 2.74 (3H, s, N-Me), 2.70 (1H, br-s, H-15),
2.68 (1H, ddd, J = 15.2, 13.7, 6.1 Hz, H-6 β), 2.64 (1H, m, H-14 α), 2.61 (1H, s,
H-2), 2.51 (1H, dd, J = 13.7, 6.1 Hz, H-5 β), 2.25 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-21 β), 1.73
(1H, dd, J = 15.2, 5.4 Hz, H-6 α), 1.62 (1H, H-14 β), 1.26 (3H, d, J = 5.8 Hz, H-
18), 7.30 (1H, s, H-12'), 6.57 (1H, s, H-9'), 5.43 (1H, q, J = 6.6 Hz, H-19'), 4.02
(1H, d, J = 15.4 Hz, H-21' α), 3.79 (3H, s, 17'-OMe), 3.76 (1H, br-s, H-15'), 3.01
(1H, d, J = 15.6 Hz, H-21' β), 2.82 (1H, ddd, J = 12.7, 8.3, 4.4 Hz, H-5' α), 2.76
(1H, d, J = 1.4 Hz, H-16'), 2.70 (2H, m, H-5' β , H-3' α), 2.53 (1H, m, H-6' β), 1.94
(1H, dd, J = 14.7, 7.8 Hz, H-6' α), 1.86 (2H, m, H-14'), 1.64 (3H, dd, J = 6.9, 1.7
Hz, H-18'), 1.34 (1H, ddd, J = 15.7, 11.0, 8.6 Hz, H-3' β).

^{13}C -NMR

: See Table 2, page 65.



11. 10-HydroxystRICTAMINE.(7)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

CD $\Delta\epsilon^{24}$ (nm) : 0 (211), -12.39 (229), 0 (246), +9.19 (275), +4.40 (300),
+3.60 (310), 0 (350), (c = 0.000379, MeOH)

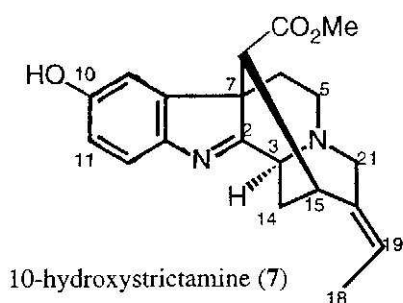
UV λ_{\max} nm : 280.6 (+2N NaOH \rightarrow 205.3, 305.0)

EL-MS m/z (%) : 338 (M^+ , 100), 279 (50), 250 (15), 196 (8).

HR-FABMS : Found 339.1704, requires 339.1709 leading to the chemical
formula $C_{20}H_{23}N_2O_3$ ($M+H$) $^+$

1H -NMR δ : 7.45 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-12), 6.94 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-9),
6.78 (1H, dd, J = 8.3, 2.6 Hz, H-11), 5.50 (1H, q, J = 7.0 Hz, H-19), 4.64 (1H, d, J
= 4.9 Hz, H-3), 4.04 (1H, d, J = 16.8 Hz, H-21 α), 3.70 (3H, s, 17-OMe), 3.67 (1H,
ddd, J = 14.4, 14.4, 5.8 Hz, H-6 β), 3.51 (1H, br-s, H-15), 3.11 (1H, d, J = 16.9
Hz, H-21 β), 2.71 (1H, dd, J = 14.4, 5.9 Hz, H-5 β), 2.67 (1H, ddd, J = 13.7, 5.1,
2.5 Hz, H-14 α), 2.61 (1H, ddd, J = 14.2, 14.2, 4.6 Hz, H-5 α), 2.13 (1H, d, J = 3.9
Hz, H-16), 1.97 (1H, dd, J = 14.6, 4.8 Hz, H-6 α), 1.75 (1H, dd, J = 13.9, 2.5 Hz,
H-14 β), 1.55 (3H, dd, J = 7.1, 2.5 Hz, H-18).

^{13}C -NMR : See Table 1, page 64.



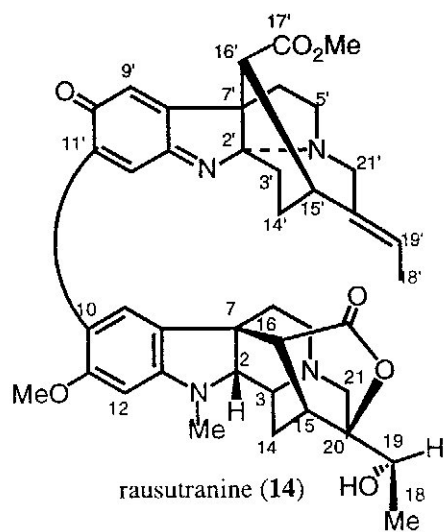
12. Rausutranine (14)

This base was obtained as a red amorphous solid.

- CD $\Delta\epsilon^{23}$ (nm) : 0 (210), -16.06 (220), 0 (240), +6.38 (255), 0 (322),
-6.38 (355), -4.32 (390), -4.73 (415), 0 (512)
- UV λ_{\max} (log ϵ) nm : 209.6 (4.45), 278.4 (4.31), 472.8 (2.40)
- EI-MS m/z (%) : 708 ($M^+ + 2$, 16), 368 (3), 338 (9), 279 (9), 211 (7),
129 (12), 44 (100)
- HR-FABMS (+KI) : Found 709.3606, requires 709.3601 leading to the
chemical formula $C_{41}H_{49}N_4O_7 (M+2+H)^+$, and found
747.3170, requires 747.3160 leading to the chemical
formula $C_{41}H_{48}N_4O_7K (M+2+K)^+$
- 1H -NMR δ : 7.15 (1H, s, H-9), 6.29 (1H, s, H-12), 3.96 (1H, d, $J = 4.4$
Hz, H-3), 3.77 (3H, s, Ar-OMe), 3.63 (1H, q, $J = 6.3$ Hz, H-19), 3.33 (1H, d, $J =$
8.1 Hz, H-16), 3.29 (1H, ddd, $J = 14.2, 7.1, 2.7$ Hz, H-5 α), 3.26 (1H, d, $J = 16.4$
Hz, H-21 α), 3.08 (1H, dd, $J = 8.1, 4.2$ Hz, H-15), 2.75 (3H, s, N-Me), 2.71 (1H,
dd, $J = 14.2, 7.4$ Hz, H-5 β), 2.68 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-21 β), 2.64 (1H, s, H-2),
2.10 (1H, dd, $J = 13.9, 4.2$ Hz, H-14 α), 1.91 (1H, ddd, $J = 15.4, 7.1, 2.7$ Hz, H-
6 β), 1.72 (1H, dd, $J = 14.2, 4.4$ Hz, H-14 β), 1.49 (1H, dd, $J = 15.4, 7.4$ Hz, H-
6 α), 1.27 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-18), 7.32 (1H, s, H-12'), 6.57 (1H, s, H-9'), 5.43
(1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-19'), 4.03 (1H, br-d, $J = 15.7$ Hz, H-21' α), 3.79 (3H, s, 17'-
OMe), 3.77 (1H, br-s, H-15'), 3.02 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-21' β), 2.82 (1H, ddd, J
 $= 12.7, 12.2, 4.4$ Hz, H-5' α), 2.78 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-16'), 2.73 (1H, m, H-
3' α), 2.71 (1H, dd, $J = 12.7, 8.6$ Hz, H-5' β), 2.53 (1H, ddd, $J = 14.4, 11.3, 8.6$ Hz,
H-6' β), 1.94 (1H, dd, $J = 14.4, 8.1$ Hz, H-6' α), 1.87 (2H, m, H-14'), 1.64 (3H, dd,
 $J = 6.8, 2.7$ Hz, H-18'), 1.37 (1H, ddd, $J = 15.7, 11.0, 7.6$ Hz, H-3' β).

$^{13}\text{C-NMR}$

: See Table 2, page 65.



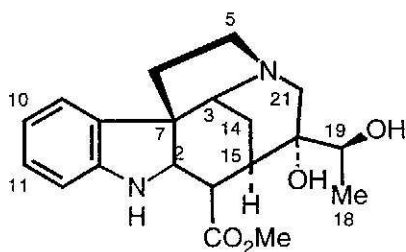
13. Compactinervine (17)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 293.1, 329.9

EI-MS m/z (%) : 356 (M^+ , 49), 283 (41), 225 (100), 167 (77).

$^1\text{H-NMR}$ δ : 8.58 (1H, s, NH), 7.21 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-9), 7.15 (1H, td, $J = 7.8, 1.3$ Hz, H-11), 6.94 (1H, td, $J = 7.7, 0.5$ Hz, H-10), 6.85 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-12), 3.94 (1H, br-s, H-3), 3.89 (3H, s, 17-OMe), 3.53 (1H, q, $J = 6.1$ Hz, H-19), 3.10 (1H, ddd, $J = 14.3, 7.6, 6.8$ Hz, H-5 α), 2.96 (1H, br-s, H-15), 2.85 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-21 α), 2.79 (1H, m, H-5 β), 2.79 (1H, m, H-6 β), 2.76 (1H, ddd, $J = 13.5, 3.4, 3.0$ Hz, H-14 α), 2.08 (1H, d, $J = 12.5$ Hz, H-21 β), 1.85 (1H, dd, $J = 12.4, 8.3$ Hz, H-6 α), 1.16 (1H, ddd, $J = 13.5, 3.5, 3.5$ Hz, H-14 β), 1.10 (3H, d, $J = 6.3$ Hz, H-18)

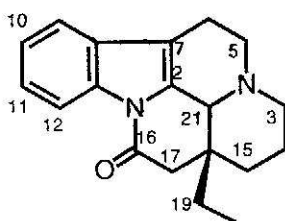


compactinervine (17)

14. (+)-Eburnamonine (48)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

$[\alpha]_D^{15}$: +88 ° (c = 0.41, CHCl ₃)
UV λ_{\max} nm	: 241.9, 267.0, 294.9
IR (KBr) cm ⁻¹	: 2960, 2930, 1700, 1630, 1460, 1380, 1340, 760
EI-MS <i>m/z</i> (%)	: 294 (M ⁺ , 100), 265 (23), 237 (19), 224 (14), 180 (11), 167(13)
¹ H-NMR δ	: 8.37 (1H, ddd, J = 7.5, 1.4, 0.7 Hz, H-12), 7.43 (1H, dd, J = 7.1, 1.7 Hz, H-9), 7.32 (1H, td, J = 7.4, 1.5 Hz, H-11), 7.28 (1H, td, J = 7.6, 1.5 Hz, H-10), 3.98 (1H, s, H-21), 3.33 (1H, dd, J = 13.9, 6.3 Hz, H-5 β), 3.25 (1H, ddd, J = 13.9, 11.5, 5.9 Hz, H-5 α), 2.94 (1H, dddd, J = 16.8, 11.5, 6.6, 2.9 Hz, H- 6 β), 2.67 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-17 α), 2.59 (1H, d, J = 16.6 Hz, H-17 β), 2.59 (1H, br-d, J = 12.5 Hz, H-3 α), 2.48 (1H, ddd, J = 16.8, 5.3, 2.4 Hz, H-6 α), 2.42 (1H, td, J = 12.5, 3.2 Hz, H-3 β), 2.05 (1H, dq, J = 14.8, 7.6 Hz, H-19), 1.76 (1H, dddd, J = 13.7, 13.4, 12.5, 3.9, 1.7 Hz, H-14 α), 1.66 (1H, dq, J = 14.9, 7.6 Hz, H-19), 1.49 (1H, br-d, J = 13.7 Hz, H-15 α), 1.39 (1H, dddd, J = 13.5, 3.0, 3.0 Hz, H-14 β), 1.04 (1H, td, J = 13.7, 3.9 Hz, H-15 β)
¹³ C-NMR	: See Table 3, page 67.

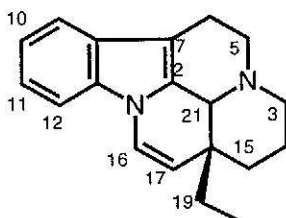


(+)-eburnamonine (48)

15. (+)-Eburnamenine (49)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

$[\alpha]_D^{19}$: +171° (c = 0.385, CHCl ₃)
UV λ_{\max} nm	: 224.5, 259.7, 301.6, 311.8
IR (KBr) cm ⁻¹	: 2935, 2850, 1645, 1470, 1440
EI-MS <i>m/z</i> (%)	: 278 (M ⁺ , 8), 249 (29), 208 (29), 149 (23),
¹ H-NMR δ	: 7.47 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.33 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-12), 7.18 (1H, td, J = 7.3, 1.2 Hz, H-11), 7.10 (1H, td, J = 8.1, 1.0 Hz, H-10), 6.92 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-16), 5.08 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-17), 4.28 (1H, s, H-21), 3.37 (1H, dd, J = 13.9, 5.6 Hz, H-5 α), 3.28 (1H, td, J = 13.7, 11.5, 5.2 Hz, H-5 β), 3.04 (1H, m, H-6 β), 2.75 (1H, ddd, J = 14.0, 12.2, 3.0 Hz, H-3 α), 2.68 (1H, br-d, J = 14.0 Hz, H-3 β), 2.52 (1H, ddd, J = 16.1, 6.6 Hz, H-6 α), 1.99 (1H, dq, J = 14.9, 7.5 Hz, H-19), 1.73 (1H, qt, 13.2, 4.2 Hz, H-14 β), 1.70 (1H, dq, J = 14.9, 7.4 Hz, H-19), 1.48 (1H, br-d, J = 13.6 Hz, H-15 β), 1.43 (1H, dt, J = 13.2, 3.2 Hz, H-14 α), 1.15 (1H, td, J = 13.7, 3.6 Hz, H-15 α), 1.00 (3H, t, J = 7.6 Hz, H-18)
¹³ C-NMR	: See Table 3, page 67.

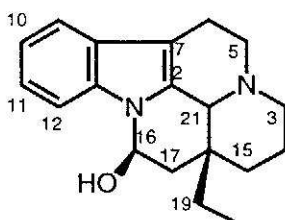


(+)-eburnamenine (49)

16. (+)-Isoeburnamine (45)

(+)-Isoeburnamine was obtained as a white prism from MeOH.

$[\alpha]_D^{18}$: +102° (c = 0.615, CHCl ₃)
Melting point	: 210° C
UV λ_{\max} nm	: 227.8, 281.1
IR (KBr) cm ⁻¹	: 3100 (br), 2950, 2935, 2870, 1475, 1315, 750
EI-MS m/z (%)	: 296 (M ⁺ , 100), 267 (42), 249 (18), 208 (9), 193 (4)
¹ H-NMR δ	: 7.50 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-9), 7.41 (1H, dd, J = 6.8, 1.2 Hz, H-12), 7.19 (1H, td, J = 7.1, 1.2 Hz, H-11), 7.15 (1H, td, J = 7.8, 1.2 Hz, H-10), 6.06 (1H, td, J = 5.1, 1.2 Hz, H-16), 3.85 (1H, br-s, H-21), 3.34 (1H, dd, J = 13.7, 5.9 Hz, H-5 β), 3.25 (1H, ddd, J = 13.7, 11.5, 5.6 Hz, H-5 α), 3.00 (1H, m, H-6 β), 2.65 (1H, br-d, J = 11.0 Hz, H-3 β), 2.60 (1H, dd, J = 12.3 Hz, H-3 α), 2.54 (1H, dd, J = 14.2, 5.9 Hz, H-6 α), 2.52 (1H, d, J = 4.6 Hz, OH), 2.19 (1H, dd, J = 14.9, 1.2 Hz, H-17 β), 2.18 (1H, dq, J = 14.8, 7.6 Hz, H-19), 2.00 (1H, dd, J = 14.9, 4.9 Hz, H-17 α), 1.76 (1H, qt, J = 13.2, 3.7 Hz, H-14 α), 1.64 (1H, td, J = 13.4, 3.4 Hz, H-15 β), 1.55 (1H, br-d, J = 13.4 Hz, H-15 α), 1.46 (1H, dq, J = 14.8, 7.4 Hz, H-19), 1.39 (1H, dt, J = 13.2, 3.2 Hz, H-14 β), 0.93 (3H, t, J = 7.6 Hz, H-18)
¹³ C-NMR	: See Table 3, page 67.

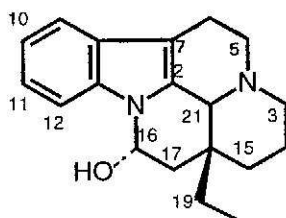


(+)-isoeburnamine (45)

17. (-)-Eburnamine (42)

This base was obtained as a white prism from MeOH.

$[\alpha]_D^{18.5}$: -83 ° (c = 1.175, CHCl ₃)
Melting point	: 105 °C
UV λ_{\max} nm	: 201.6, 228.3, 282.1
IR (KBr) cm ⁻¹	: 3300 (br), 3050, 2940, 1460, 1345, 1300
EI-MS m/z (%)	: 296 (M ⁺ , 78), 267 (34), 249 (39), 208 (21), 193 (28), 180 (60), 167 (100)
¹ H-NMR δ	: 7.72 (1H, dd, J = 7.1, 1.5 Hz, H-12), 7.46 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-9), 7.18 (1H, td, 7.1, 1.5 Hz, H-11), 7.14 (1H, td, J = 7.5, 1.4 Hz, H-10), 5.54 (1H, s, H-16), 3.72 (1H, s, H-21), 3.47 (1H, s, OH), 3.23 (1H, dd, J = 13.7, 6.4 Hz, H-5 α), 3.15 (1H, ddd, J = 13.7, 11.4, 5.8 Hz, H-5 β), 2.92 (1H, m, H-6 β), 2.49 (1H, dd, J = 16.1, 2.0 Hz, H-6 α), 2.48 (1H, dd, J = 15.7, 3.0 Hz, H-3 α), 2.29 (1H, td, J = 14.9, 3.2 Hz, H-3 β), 2.28 (1H, dd, J = 13.7, 5.1 Hz, H-17 β), 2.02 (1H, dq, J = 15.1, 7.6 Hz, H-19), 1.66 (1H, qt, J = 13.4, 3.1 Hz, H-14 α), 1.48 (1H, dd, J = 16.3, 7.1 Hz, H-17 α), 1.46 (1H, dq, J = 15.9, 7.1, H-19), 1.34 (1H, br-d, J = 13.4 Hz, H-15 α), 1.27 (1H, ddd, J = 13.4, 6.1, 3.1 Hz, H-14 β), 0.88 (3H, t, J = 7.6 Hz, H-18), 0.81 (1H, td, J = 13.5, 3.9 Hz, H-15 β),
¹³ C-NMR	: See Table 3, page 67.

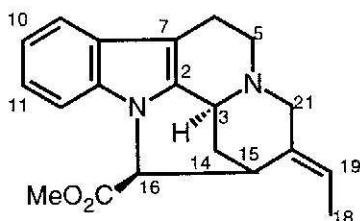


(-)-eburnamine (42)

18. Pleiocarpamine (33)

Pleiocarpamine was obtained as white needles from MeOH.

$[\alpha]_D^{18}$: +120° (c = 0.49, CHCl ₃)
Melting point	: 161 °C
UV λ_{\max} nm	: 229.4, 284.6
IR (KBr) cm ⁻¹	: 2900, 1740, 1460, 1310, 1280, 1210, 750
EI-MS m/z (%)	: 322 (M ⁺ , 37), 263 (100), 234 (26), 180 (80)
¹ H-NMR δ	: 7.55 (1H, ddd, J = 5.9, 2.7, 0.7 Hz, H-9), 7.10 (1H, ddd, J = 9.5, 7.1, 1.7 Hz, H-11), 7.09 (1H, ddd, J = 10.0, 7.1, 1.9 Hz, H-10), 6.97 (1H, ddd, J = 6.2, 2.5, 0.8 Hz, H-12), 5.32 (1H, qd, J = 6.8, 1.7 Hz, H-19), 5.22 (1H, d, J = 4.1 Hz, H-16), 3.84 (1H, br-s, H-21), 3.58 (3H, s, OMe), 3.52 (1H, ddd, J = 3.9, 3.5, 2.5 Hz, H-15), 3.36 (1H, ddd, J = 14.7, 10.2, 2.9 Hz, H-5 α), 3.16 (1H, ddd, J = 15.6, 8.5, 2.7 Hz, H-6 β), 2.68 (1H, ddd, J = 16.1, 10.3, 6.4 Hz, H-6 α), 2.60 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-21 α), 2.51 (1H, ddd, J = 13.1, 3.9, 2.6 Hz, H-14 α), 2.29 (1H, ddd, J = 13.1, 8.6, 6.4 Hz, H-5 β), 2.20 (1H, ddd, J = 13.2, 4.4, 2.5 Hz, H-14 β), 1.74 (1H, br-d, J = 13.0 Hz, H-21 β), 1.49 (3H, ddd, J = 6.8, 2.2 Hz, H-18)
¹³ C-NMR	: See Table 4, page 68.

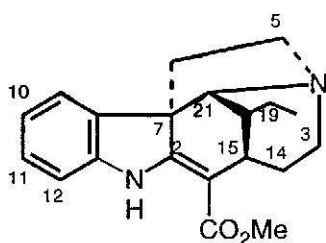


pleiocarpamine (33)

19. Tubotaiwine (39)

This base was obtained as a colorless amorphous solid.

$[\alpha]_D^{19}$: +560 ° (c = 0.575, CHCl ₃)
UV λ_{\max} nm	: 230.1, 298.4, 327.8
IR (KBr) cm^{-1}	: 3375, 2970, 2940, 1680, 1620, 1250 (br)
EI-MS m/z (%)	: 324 (M ⁺ , 59), 267 (30), 229 (100), 180 (88), 167 (74), 149 (64)
¹ H-NMR δ	: 8.85 (1H, s, NH), 7.15 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-9), 7.11 (1H, td, J = 7.6, 1.2 Hz, H-11), 6.88 (1H, td, J = 7.3, 0.9 Hz, H-10), 6.81 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-12), 3.86 (1H, s, H-21), 3.77 (1H, s, OMe), 3.07 (1H, ddd, J = 4.6, 2.7, 2.5 Hz, H-15), 3.06 (1H, td, J = 11.9, 8.0 Hz, H-5 β), 3.01 (1H, ddd, J = 12.2, 5.2, 3.0 Hz, H-3 β), 2.89 (1H, ddd, J = 14.2, 12.8, 7.0 Hz, H-6 α), 2.86 (1H, ddd, J = 11.9, 10.1, 7.3 Hz, H-5 α), 2.49 (1H, ddd, J = 12.2, 11.6, 6.4 Hz, H-3 α), 1.99 (1H, dd, J = 9.8, 4.9, 2.5 Hz, H-20), 1.82 (1H, ddd, J = 14.2, 8.0, 7.3 Hz, H-6 β), 1.82 (1H, dddd, J = 14.8, 11.6, 5.2, 4.6 Hz, H-14 β), 1.82 (1H, dddd, J = 14.8, 6.4, 3.0, 2.7 Hz, H-14 α), 0.82 (2H, dq, J = 15.0, 7.6 Hz, H-19), 0.71 (3H, t, J = 7.3 Hz, H-18)
¹³ C-NMR	: See Table 4, page 68.

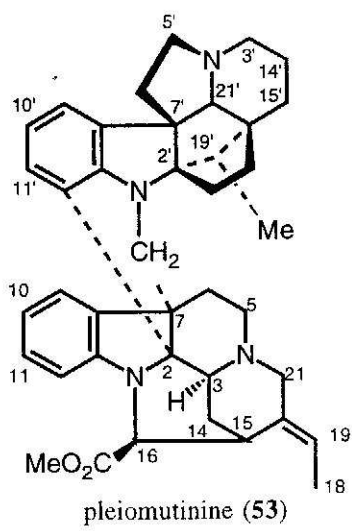


tubotaiwine (39)

20. Pleiomutinine (53)

This base was obtained as white needles from MeOH.

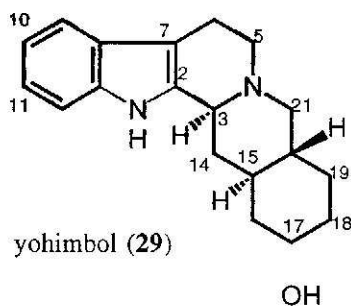
$[\alpha]_D^{16}$: +233 ° (c = 0.55, CHCl ₃)
Melting point	: 265 °C
UV λ_{\max} nm	: 211.0, 255.5, 311.4, 328.6
IR (KBr) cm ⁻¹	: 3400 (br), 2950, 2870, 1760, 1735, 1610, 1480, 755
EI-MS <i>m/z</i> (%)	: 614 (M ⁺ , 100), 555 (9), 478 (36), 307 (18), 135 (96), 107 (29)
HR-FABMS	: Found 615.3701, requires 615.3699 leading to the chemical formula C ₄₀ H ₄₇ N ₄ O ₂ (M+H) ⁺
¹ H-NMR δ	: 6.94 (1H, dd, J = 7.3, 0.9 Hz, H-9), 6.88 (1H, td, J = 7.6, 1.2 Hz, H-11), 6.59 (1H, dd, J = 7.3, 6.7 Hz, H-10), 6.04 (1H, d, J = 7.9 Hz, H- 12), 5.37 (1H, qd, J = 6.7, 1.8 Hz, H-19), 5.10 (1H, d J = 4.9 Hz, H-16), 4.51 (1H, br-d, J = 12.2 Hz, H-21 α), 3.69 (3H, s, 17-OMe), 3.53 (1H, br-s, H-15), 3.19 (1H, td, J = 12.2, 2.4 Hz, H-5 α), 3.13 (1H, br-s, H-3), 3.04 (1H, d, J = 12.5 Hz, H- 21 β), 2.87 (1H, br-d, J = 12.2 Hz, H-5 β), 2.46 (1H, td, J = 14.3, 4.3 Hz, H-6 β), 1.63 (3H, dd, J = 7.0, 2.4 Hz, H-18), 1.56 (2H, m, H-14), 1.10 (1H, d, J = 14.6 Hz, H-6 α), 7.14 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-11'), 6.90 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-9'), 6.44 (1H, dd, J = 7.9, 7.3 Hz, H-10'), 3.68 and 3.58 (2H, each d, J = 11.9 Hz, N-CH ₂), 3.48 (1H, s H-21'), 3.18(2H, m, H-3'), 3.14 (1H, dd, J = 12.9 Hz, H-5' α), 3.12 and 1.74 (2H, H-16'), 2.97 (1H, d, J = 12.9 Hz, H-5' β), 2.28 and 1.59 (2H, H-6'), 2.27 (1H, dd, J = 13.4, 3.7 Hz, H-15' β), 2.03 (1H, q, J = 7.3 Hz, H-19'), 1.92 (1H, td, J = 12.2, 4.2 Hz, H-17' β), 1.74 and 1.53 (2H, H-14'), 1.61 (1H, H-17' α), 1.34 (1H, td, J = 13.4, 3.6 Hz, H-15' α), 0.52 (3H, d, J = 7.4 Hz, H-18')
¹³ C-NMR	: See Table 5, page 69.



21. Yohimbol (29)

Yohimbol was obtained as a amorphous solid.

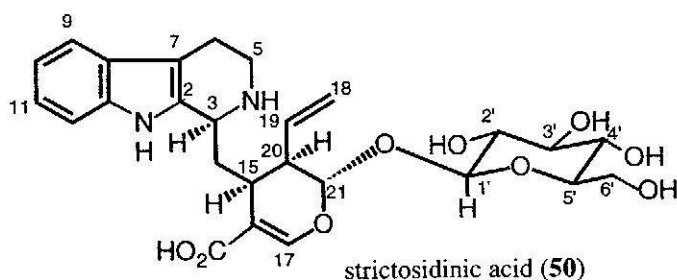
$[\alpha]_D^{17}$: -35° (c = 0.50, MeOH)
UV λ_{\max} nm	: 225.8, 282.1
IR (KBr) cm^{-1}	: 3420, 3250 (br), 2940, 1460, 800, 745
EL-MS m/z (%)	: 296 (M^+ , 100), 267 (3), 184(10), 169(23), 156 (9)
$^1\text{H-NMR}$ δ	: 7.84 (1H, s, NH), 7.47 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-9), 7.32 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-12), 7.15 (1H, td, $J = 7.1, 1.2$ Hz, H-11), 7.08 (1H, td, $J = 8.0, 1.5$ Hz, H-10), 4.17 (1H, td, $J = 2.7, 2.9$ Hz, H-17), 3.30 (1H, dd, $J = 11.4, 1.9$ Hz, H-3), 3.08 (1H, dd, $J = 11.0, 5.4$ Hz, H-5 β), 3.01 (1H, dddd, $J = 14.8, 10.9, 5.8, 2.4$ Hz, H-6 β), 2.91 (1H, ddd, $J = 11.0, 2.7$ Hz, H-21 β), 2.72 (1H, ddd, $J = 14.9, 4.1, 2.7$ Hz, H-6 α), 2.62 (1H, td, $J = 11.3, 4.4$ Hz, H-5 α), 2.17 (1H, dd, $J = 11.0, 10.8$ Hz, H-21 α), 1.84 (1H, dd, $J = 12.9, 2.9$ Hz, H-18 α), 1.83 (1H, dd, $J = 12.9, 2.9$ Hz, H-14 α), 1.74 (1H, ddd, $J = 13.4, 5.4, 3.0$ Hz, H-16 α), 1.67 (1H, m, H-15), 1.58 (1H, m, H-18 β), 1.45 (2H, m, H-19 α , H-20), 1.45 (1H, dt, $J = 12.9, 2.7$ Hz, H-19 β), 1.29 (1H, td, $J = 13.4, 2.5$ Hz, H-16 β), 1.27 (1H, q, $J = 12.0$ Hz, H-14 β),
$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 3, page 67.



22. Strictosidinic acid (50)

This glucosidic alkaloid was obtained as a white amorphous solid.

CD $\Delta\epsilon^{23}$ (nm)	: 0 (223), -25.65 (232), -0.20 (265), -0.80 (280), -0.20 (285), -1.40 (288), 0 (296), (c = 0.000756, MeOH)
UV λ_{\max} nm	: 221.3, 271.3, 288.8
IR (KBr) cm^{-1}	: 3400 (br), 2920, 1640, 1530, 1080
FAB-MS m/z (%)	: 517 ((M+H) ⁺ , 91), 359 (33), 171 (43), 144 (12)
HR-FABMS	: Found 517.2192, requires 517.2186 leading to the chemical formula C ₂₆ H ₃₃ N ₂ O ₉ (M+H) ⁺
¹ H-NMR (CD ₃ OD) δ	: 7.55 (1H, s, H-17), 7.41 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-9), 7.31 (1H, dd, J = 8.3, 0.7 Hz, H-12), 7.11 (1H, td, J = 8.1, 1.0 Hz, H-11), 7.02 (1H, td, J = 8.1, 1.0 Hz, H-10), 5.82 (1H, ddd, J = 17.8, 10.5, 7.5 Hz, H-19), 5.80 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-21), 5.28 (1H, br-d, J = 17.3 Hz, H-18), 5.18 (1H, dd, J = 10.7, 1.2 Hz, H-18), 4.34 (1H, br-d, J = 11.9 Hz, H-3), 3.64 (dd, J = 12.9, 4.6 Hz, H-5 α), 3.11 (1H, ddd, J = 12.2, 11.9, 4.6 Hz, H-5 β), 3.01 (1H, ddd, J = 15.8, 11.9, 4.6 Hz, H-6 α), 2.96 (1H, ddd, J = 12.7, 4.7, 4.6 Hz, H-15), 2.89 (1H, dd, J = 15.8, 4.6 Hz, H-6 β), 2.66 (1H, br-s, H-20), 2.33 (1H, td, J = 15.9, 3.2 Hz, H-14), 2.09 (1H, td, J = 14.1, 4.1 Hz, H-14), 4.82 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.01 (1H, dd, J = 11.7, 2.0 Hz, H-6'), 3.68 (1H, dd, J = 11.7, 6.9 Hz, H-6'), 3.44 (1H, dd, J = 9.0, 9.0 Hz, H-3'), 3.40 (1H, ddd, J = 9.0, 6.8, 2.2 Hz, H-5'), 3.26 (1H, dd, J = 9.8, 9.1 Hz, H-4'), 3.23 (1H, ddd, J = 9.2, 8.0 Hz, H-2')
¹³ C-NMR	: See Table 6, page 71.



23. Hunterioside (51)

This novel glycosidic alkaloid was obtained as white amorphous solid.

CD $\Delta\epsilon^{19}$ (nm) : 0 (213), +9.06 (219), 0 (223), -23.9 (231), -0.21 (269),
-1.03 (280), -0.41 (285), -1.44 (289), 0 (292),
(c = 0.000147, MeOH)

UV λ_{\max} nm : 221.0, 271.4, 288.5, 357.8

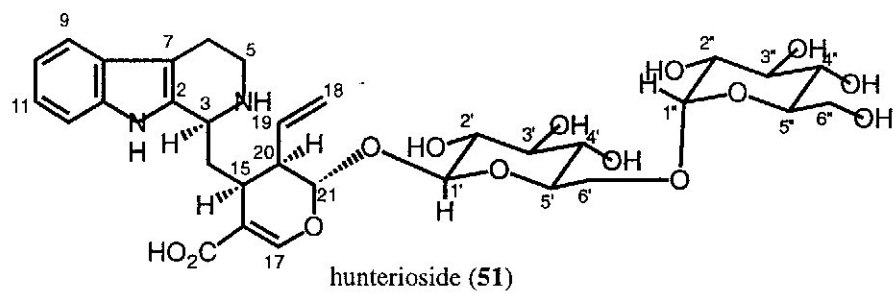
FAB-MS m/z (%) : 679 ((M+H)⁺, 31), 207 (55), 115 (57),

HR-FABMS : Found 679.2709, requires 679.2715 leading to the chemical
formula C₃₂H₄₃N₂O₁₄ (M+H)⁺

¹H-NMR (CD₃OD : D₂O = 5:1) δ

: 7.52 (1H, s, H-17), 7.44 (1H, dd, J = 8.3, 0.8 Hz, H-9),
7.44 (1H, dd, J = 8.3, 0.8 Hz, H-12), 7.14 (1H, td, J = 8.3, 1.2 Hz, H-11), 7.04
(1H, td, J = 7.8, 1.0 Hz, H-10), 5.83 (1H, ddd, J = 17.6, 10.5, 7.6 Hz, H-19), 5.70
(1H, d, J = 9.3 Hz, H-21), 5.30 (1H, d, J = 17.3 Hz, H-18 *cis*), 5.23 (1H, d, J =
10.7 Hz, H-18 *trans*), 4.91 (1H, d, J = 3.7 Hz, H-1"), 4.87 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-
1'), 4.40 (1H, br-d, J = 11.7 Hz, H-3), 3.95 (1H, dd, J = 11.5, 5.1 Hz, H-6'), 3.83
(1H, dd, J = 11.7, 2.2 Hz, H-6"), 3.81 (1H, dd, J = 12.0, 3.9 Hz, H-6"), 3.75 (1H,
t, J = 9.3 Hz, H-3"), 3.75 (1H, dd, J = 12.5, 8.8 Hz, H-5 α), 3.73 (1H, dd, J = 12.2,
10.5 Hz, H-6"), 3.73 (1H, m, H-5"), 3.59 (1H, m, H-5'), 3.47 (1H, t, J = 9.0 Hz,
H-4'), 3.46 (1H, dd, J = 9.5, 8.3 Hz, H-3'), 3.45 (1H, dd, J = 9.5, 2.6 Hz, H-2"),
3.43 (1H, dd, J = 9.5, 9.3 Hz, H-4"), 3.27 (1H, dd, J = 9.2, 8.0 Hz, H-2'), 3.19
(1H, ddd, J = 12.5, 12.5, 5.6 Hz, H-5 β), 3.04 (1H, ddd, J = 13.1, 12.5, 8.8 Hz, H-
6 α), 2.94 (1H, ddd, J = 12.2, 4.6, 4.4 Hz, H-15), 2.93 (1H, dd, J = 13.1, 4.6 Hz,
H-6 β), 2.68 (1H, m, H-20), 2.30 (1H, ddd, J = 14.6, 14.6, 3.6 Hz, H-14), 2.13
(1H, ddd, J = 14.6, 14.6, 4.1 Hz, H-14)

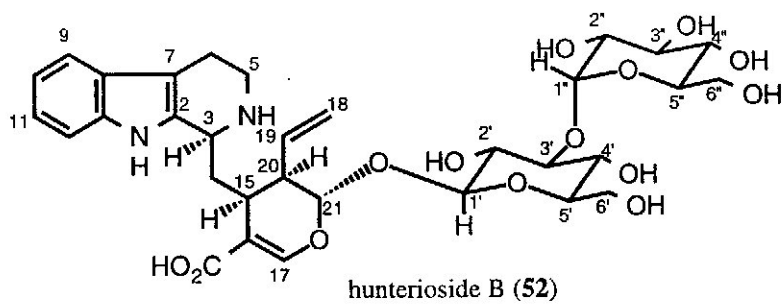
¹³C-NMR : See Table 6, page 71.



24. Hunterioside B (52)

This glycosidic alkaloid was obtained as a white amorphous solid.

CDΔε ²³ (nm)	: -3.08 (205), 0 (211), +5.13 (217), 0 (222), -22.23 (231), -0.41 (265), -0.95 (281), -0.41 (285), -1.29 (289), 0 (293), (c = 0.000177, MeOH)
UV λ _{max} nm	: 221.1, 271.5, 288.8
FAB-MS <i>m/z</i> (%)	: 679 ((M+H) ⁺ , 34), 539 (6), 413 (16), 207 (100), 115 (100)
HR-FABMS	: Found 679.2725 (required 679.2715) leading to the chemical formula C ₃₂ H ₄₃ N ₂ O ₁₄ (M+H) ⁺ , and found 701.2524 (required 701.2533) leading to the chemical formula C ₃₂ H ₄₂ N ₂ O ₁₄ Na (M+Na) ⁺
¹ H-NMR (CD ₃ OD) δ	: 7.52 (1H, s, H-17), 7.43 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.30 (1H, dd, J = 7.3, 1.0 Hz, H-12), 7.11 (1H, td, J = 7.0, 1.2 Hz, H-11), 7.02 (1H, td, J = 7.9, 0.8 Hz, H-10), 5.85 (1H, ddd, J = 17.5, 11.6, 7.5 Hz, H-19), 5.78 (1H, d, J = 9.3 Hz, H-21), 5.31 (1H, d, J = 17.4 Hz, H-18), 5.19 (1H, d, J = 11.9 Hz, H-18), 4.40 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-3), 3.70 - 3.64 (4H, m, H-5, H-6', H-6'', H-3''), 3.20 (1H, td, J = 12.2, 5.1 Hz, H-5), 3.03 - 2.93 (3H, m, H-6, H-6, H-15), 2.68 (1H, m, H-20), 2.32 (1H, td, J = 14.6, 2.4 Hz, H-14), 2.09 (1H, td, J = 14.6, 4.8 Hz, H-14), 4.85 (1H, t, J = 8.1 Hz, H-1'), 3.99 (1H, dd, J = 11.7, 1.9 Hz, H-6'), 3.55 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-3'), 3.51 (1H, t, J = 9.3 Hz, H-4'), 3.42 (1H, m, H-5'), 3.34 (1H, t, J = 8.3 Hz, H-2'), 5.18 (1H, d, J = 3.9 Hz, H-1''), 3.94 (1H, ddd, J = 10.0, 5.4, 2.4 Hz, H-5''), 3.82 (1H, dd, J = 11.7, 2.4 Hz, H-6''), 3.44 (1H, dd, J = 9.5, 3.6 Hz, H-2''), 3.30 - 3.26 (1H, congealed by solvent peak, H-4'')
¹³ C-NMR	: See Table 6, page 71.



25. Corymine (23)

Corymine was obtained as white needles from EtOAc.

Melting point : 188 °-191° C (MeOH)

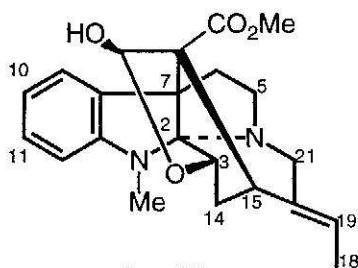
UV λ_{\max} nm : 207.2, 257.0, 313.9

IR (KBr) cm^{-1} : 3200 (br), 2950, 1720, 1600, 1490, 1280, 1260

EI-MS m/z (%) : 382 (M^+ , 100), 295 (29), 171 (66), 144 (26)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 7.14 (1H, dd, $J = 7.4, 1.1$ Hz, H-9), 6.86 (1H, td, $J = 7.7, 1.2$ Hz, H-11), 6.69 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, 17-OH), 6.33 (1H, t, $J = 7.2$ Hz, H-10), 6.13 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-12), 5.33 (1H, q, $J = 6.9$ Hz, H-19), 4.92 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-17), 4.27 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-3), 3.89 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-21), 3.75 (3H, s, OMe), 3.66 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-15), 2.90 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-21), 2.90 (1H, m, H-5), 2.75 (1H, dd, $J = 12.0, 7.6$ Hz, H-5), 2.64 (1H, m, H-14), 2.64 (3H, s, N-Me), 2.56 (1H, m, H-6), 1.64 (3H, dd, $J = 7.0, 2.1$ Hz, H-18), 1.38 (1H, dd, $J = 12.7, 6.9$ Hz, H-6),

$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 4, page 68.

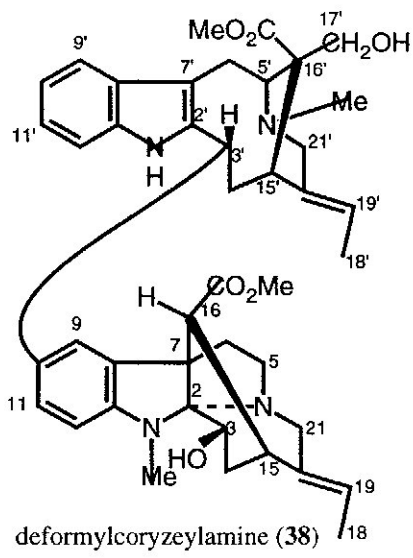


corymine (23)

26. Deformylcoryzeylamine (38)

This new base was obtained as a white amorphous solid.

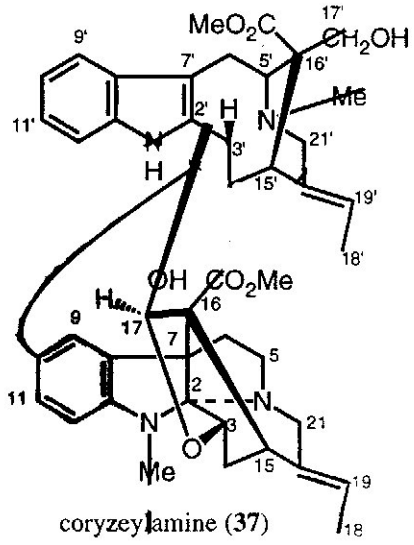
$[\alpha]_D^{25}$: -90.4 ° (c = 0.24, MeOH)
UV λ_{\max} nm	: 207, 262, 284 (br), 292
FAB-MS m/z (%)	: 721 ((M+H) ⁺ , 100), 367 (22), 309 (13), 211 (27), 180 (68)
HR-FABMS	: Found 721.3967, requires 721.3965 leading to the chemical formula C ₄₃ H ₅₃ N ₄ O ₆ (M+H) ⁺
¹ H-NMR (pyridine-d ₅) δ	: 11.59 (1H, br-s, NH), 7.77 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-9'), 7.50 (1H, br-s, H-9), 7.29 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-12'), 7.23 (1H, t, J = 7.3 Hz, H-11'), 7.21 (1H, t, J = 7.4 Hz, H-10'), 7.01 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-11), 6.26 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-12), 5.31 (1H, q, J = 5.4 Hz, H-19'), 5.27 (1H, q, J = 6.9 Hz, H-19), 5.08 (1H, br-d, J = 11.5 Hz, H-3'), 4.70 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-3), 4.44 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-17'), 4.17-4.12 (3H, m, H-5', H-15', H-17'), 3.79 (1H, dd, J = 14.4, 8.6 Hz, H-6'), 3.72 (1H, m, H-15), 3.70 (1H, d, J = 17.6 Hz, H-21), 3.62 (1H, d, J = 13.7 Hz, H-21'), 3.56 (3H, s, OMe), 3.51 (1H, br-s, H-16), 3.45 (1H, dd, J = 14.4, 8.1 Hz, H-6'), 3.25 (1H, m, H-5), 2.98 (1H, d, J = 17.6 Hz, H-21), 2.96 (1H, m, H-14'), 2.94 (1H, d, J = 13.7 Hz, H-21'), 2.92 (3H, s, N-Me), 2.65 - 2.55 (2H, m, H-5, H-6), 2.51 (6H, s, N ¹ -Me), 2.32 (1H, dd, J = 13.4, 8.0 Hz, H-14), 2.25 (1H, m, H-14), 2.17 (1H, dd, J = 13.4, 4.9 Hz, H-14), 1.88 (1H, dd, J = 11.7, 8.3 Hz, H-6), 1.58 (3H, dd, J = 6.9, 1.4 Hz, H-18), 1.49 (3H, br-d, J = 5.4 Hz, H-18')
¹³ C-NMR	: See Table 5, page 69.



27. Coryzeylamine (37)

This new base was obtained as a white amorphous powder.

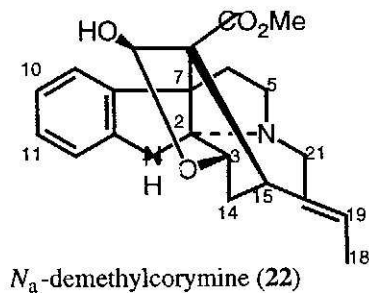
$[\alpha]_D^{25}$: -24.0 ° (c = 0.25, MeOH)
UV λ_{\max} nm (log ϵ)	: 207 (4.69), 263 (4.27), 287 (4.05), 295 (3.98), 320 (3.55)
FAB-MS m/z (%)	: 749 ((M+H) ⁺ , 100), 367 (14), 307 (27), 211 (24), 154 (91), 136 (55)
HR-FABMS	: Found 749.3927, requires 749.3914 leading to the chemical formula C ₄₄ H ₅₃ N ₄ O ₇ (M+H) ⁺
¹ H-NMR (pyridine-d ₅) δ	: 11.28 (1H, br-s, NH), 7.76 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-9'), 7.54 (1H, br-s, H-9), 7.31 (1H, d, J = 6.3 Hz, H-12'), 7.21 (2H, m, H-10', H-11'), 7.02 (1H, dd, J = 7.8, 1.8 Hz, H-11), 6.20 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 5.87 (1H, s, H-17), 5.33 (1H, q, J = 7.1 Hz, H-19'), 5.28 (1H, q, J = 7.4 Hz, H-19), 5.08 (1H, br-d, J = 11.9 Hz, H-3'), 4.54 (1H, d, J = 4.1 Hz, H-3), 4.47 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-17'), 4.19 (1H, d, J = 6.9 Hz, H-15), 4.17 - 4.13 (2H, m, H-5', H-15'), 4.14 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-17'), 4.08 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-21), 3.80 (1H, dd, J = 14.6, 9.8 Hz, H-6'), 3.66 (3H, s, OMe), 3.61 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-21'), 3.46 (1H, dd, J = 14.6, 8.0 Hz, H-6'), 3.24 (1H, dd, J = 14.2, 7.4 Hz, H-14), 3.02 (1H, m, H-5), 2.99 (1H, m, H-14'), 2.96 (1H, d, J = 17.1 Hz, H-21), 2.92 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-21'), 2.81 (3H, s, N-Me), 2.63 (2H, m, H-5, H-6), 2.52 (3H, s, N-Me'), 2.48 (3H, s, OMe'), 2.25 (1H, m, H-14'), 1.93 (1H, dd, J = 14.2, 4.4 Hz, H-14), 1.76 (3H, dd, J = 6.8, 1.7 Hz, H-18), 1.57 (3H, br-d, J = 5.1 Hz, H-18'), 1.36 (1H, m, H-6)
¹³ C-NMR	: See Table 5, page 69.



28. *N*_a-Demethylcorymine (22)

This alkaloid was obtained as a colorless solid.

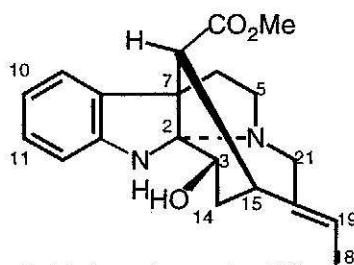
$[\alpha]_D^{28}$: +12.0 ° (c = 1.25, CHCl ₃)
UV λ_{\max} nm	: 205.0, 241.6, 297.8
IR (KBr) cm ⁻¹	: 3360 (br), 2950, 2750, 1740, 1610
EI-MS <i>m/z</i> (%)	: 368 (M ⁺ , 100), 351 (27), 324 (4), 184 (6), 157 (6), 130 (18)
HR-MS	: Found 368.1743, requires 368.1736 corresponding to the chemical formula C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₄ (M) ⁺
¹ H-NMR (DMSO-d ₆) δ	: 7.15 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-9), 6.81 (1H, td, J = 7.6, 1.2 Hz, H-11), 6.64 (1H, d, J = 4.6 Hz, 17-OH), 6.38 (1H, td, J = 7.3, 1.0 Hz, H- 10), 6.32 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-12), 5.89 (1H, s, NH), 5.31 (1H, d, J = 6.6 Hz, H- 19), 4.94 (1H, d, J = 4.6 Hz, H-17), 4.17 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-3), 3.90 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-21 α), 3.74 (3H, s, OMe), 3.67 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-15), 3.16 (1H, td, J = 12.0, 7.5 Hz, H-5 α), 2.88 (1H, d, J = 16.4 Hz, H-21 β), 2.74 (1H, dd, J = 11.9, 7.3 Hz, H-5 β), 2.61 (1H, dd, J = 14.2, 7.6 Hz, H-14 β), 2.56 (1H, td, J = 12.4, 7.3 Hz, H-6 β), 1.84 (1H, dd, J = 14.2, 4.4 Hz, H-14 α), 1.64 (3H, dd, J = 6.9, 1.8 Hz, H-18), 1.41 (1H, dd, J = 12.7, 6.6 Hz, H-6 α)
¹³ C-NMR	: See Table 4, page 68.



29. *N*_a-Demethyldeformylcorymine

This base was obtained as a colorless solid.

Melting Point	: 183-186 ° C (MeOH)
$[\alpha]_D^{27}$: -142.0 ° (c = 0.39, CHCl ₃)
UV λ_{\max} nm	: 242, 295
IR (KBr) cm ⁻¹	: 3400, 3260, 2950, 1740, 1615
EI-MS <i>m/z</i> (%)	: 340 (M ⁺ , 100), 323 (98), 296 (30), 281 (9), 237 (8), 208 (9), 157 (26), 130 (31), 115 (16)
HR-MS	: Found 340.1796, requires 340.1785 corresponding to the chemical formula C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ (M) ⁺
¹ H-NMR δ	: 7.22 (1H, dd, J = 7.5, 0.9 Hz, H-9), 7.00(1H, td, J = 7.6, 1.2 Hz, H-11), 6.68 (1H, td, J = 7.3, 0.3 Hz, H-10), 6.60 (1H, d, J = 7.6 Hz, H- 12), 5.47(1H, q, J = 6.8 Hz, H-19), 4.45 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-3), 3.81 (3H, s, OMe), 3.77 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-15), 3.75 (1H, d, J = 15.1 Hz, H-21 α), 3.51 (1H, td, J = 12.0, 6.8 Hz, H-5 α), 3.21 (1H, s, H-16), 3.00 (1H, d, J = 15.2 Hz, H- 21 β), 2.81 (1H, dd, J = 11.7, 8.5 Hz, H-5 β), 2.72 (1H, ddd, J = 14.0, 11.8, 8.8 Hz, H-6 β), 2.27 (1H, dd, J = 14.2, 9.0 Hz, H-14 α), 2.06 (1H, dd, J = 14.2, 5.6Hz, H-14 β), 2.03(1H, dd, J = 14.0, 6.8 Hz, H-6 α), 1.61 (3H, dd, J = 6.9, 1.7 Hz, H- 18)
¹³ C-NMR	: See Table 4, page 68.



*N*_a-demethyldeformylcorymine (21)

30. 17S 17,4',5',6'-Tetrahydrousambarenine (66)

This base was obtained as an amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 220.3

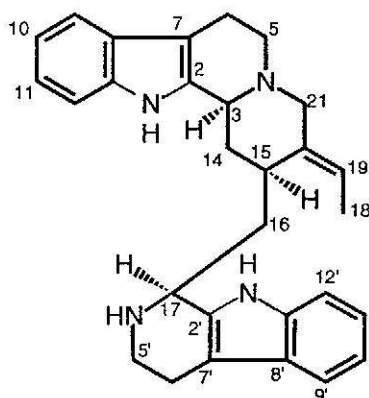
IR (KBr) cm^{-1} : 3400, 3250 (br), 3060, 2930, 2850, 1625, 1460, 1320, 740

FAB-MS m/z (%) : 437 ((M+H)⁺, 4), 307 (36), 289 (16), 154 (100), 136 (65),
107 (17)

HR-FABMS : Found 437.2689, requires 437.2706 corresponding to the
chemical formula C₂₉H₃₃N₄ (M+H)⁺

¹H-NMR δ : 8.31 (1H, s, NH), 7.52 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-9), 7.39 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9'), 7.27 (1H, H-12), 7.16-7.14 (2H, m, H-10, H-11), 7.06 (1H, t, J = 6.5 Hz, H-11'), 7.03 (1H, t, J = 7.8 Hz, H-10'), 7.00 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-12'), 5.58 (1H, q, J = 6.0 Hz, H-19), 4.32 (1H, br-s, H-3), 3.81 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-17), 3.71 (1H, d, J = 11.7 Hz, H-21 β), 3.31 (1H, dd, J = 12.5, 4.2 Hz, H-5), 3.24 (1H, dd, J = 13.2, 5.1 Hz, H-5'), 3.14 (1H, m, H-15), 3.13-3.08 (2H, m, H-5, H-6), 3.01 (1H, m, H-5'), 2.98 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-21 α), 2.73-2.69 (2H, m, H-6'), 2.68 (1H, m, H-6), 2.33 (1H, m, H-14), 2.18 (1H, br-d, J = 14.4 Hz, H-14), 1.72 (3H, d, J = 6.1 Hz, H-18), 1.67 (1H, m, H-16), 1.53 (1H, m, H-16).

¹³C-NMR : See Table 7, page 73.



17S 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66)

31. 17R 17,4',5',6'-Tetrahydrousambarenine (67)

This base was obtained as an amorphous solid.

UV λ_{\max} nm : 219.7

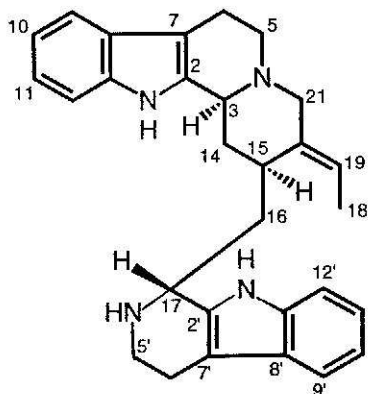
IR (KBr) cm^{-1} : 3420, 3240 (br), 3070, 2925, 2850, 1625, 1460, 1320, 1025, 740

FAB-MS m/z (%): 437 ((M+H)⁺, 4), 307 (36), 289 (14), 154 (100), 136 (64)

HR-FABMS : Found 437.2710, requires 437.2706 corresponding to the chemical formula $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_4$ (M+H)⁺

¹H-NMR δ : 8.36 (1H, s, NH), 7.58 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-9), 7.38 (1H, dd, J = 8.3, 1.5 Hz, H-9'), 7.34 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 7.28 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-11), 7.25 (1H, J = 7.3 Hz, H-10), 7.03 (1H, td, J = 7.1, 1.5 Hz, H-11'), 7.01 (1H, td, J = 6.9, 1.0 Hz, H-10'), 6.89 (1H, s, NH'), 6.79 (1H, dd, J = 6.8, 1.7 Hz, H-12'), 5.41 (1H, q, J = 6.3 Hz, H-19), 4.39 (1H, br-s, H-3), 4.23 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-17), 3.67 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-21 β), 3.33-3.29 (2H, m, H-5, H-5'), 3.24 (1H, m, H-15), 3.16 (1H, td, J = 11.4, 3.0 Hz, H-5), 3.12 (1H, m, H-6), 3.02 (1H, tdd, J = 13.1, 7.3, 5.8 Hz, H-5'), 2.96 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-21 α), 2.68 (2H, m, H-6'), 2.61 (1H, d, J = 14.6 Hz, H-6), 2.39 (1H, d, J = 14.4 Hz, H-14 α), 2.23 (1H, td, J = 14.4, 6.1 Hz, H-14 β), 1.72 (1H, t, J = 12.2 Hz, H-16), 1.64 (3H, dd, J = 6.6, 1.5 Hz, H-18), 1.20 (1H, td, J = 13.7, 2.2 Hz, H-16).

¹³C-NMR : See Table 7, page 73.



17R 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67)

32. Hunteriatryptamine (68)

This alkaloid was obtained as a colorless solid.

CD $\Delta\epsilon$ ^{25.5} (nm) : -3.99 (200), -69.34 (220), 0 (229), +45.43 (235), +3.19 (250),
0 (263), -4.47 (282), 0 (292), +3.19 (295), 0 (297), -2.87 (300),
0 (310), (c = 0.000190, MeOH)

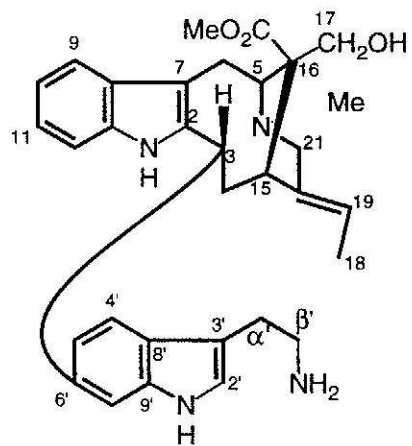
UV λ_{\max} nm : 222.1, 285.1

EI-MS *m/z* (%) : 526 (M⁺, 15), 316 (2), 269 (13), 212 (13), 180 (100),
152 (13), 122 (15)

HR-FABMS : Found 527.3021, requires 527.3022 corresponding to the
chemical formula C₃₂H₃₉N₄O₃ (M+H)⁺

¹H-NMR δ : 10.64 (1H, s, NH), 7.61 (1H, s, NH'), 7.53 (1H, d, J = 8.0 Hz,
H-9), 7.47 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-4'), 7.13 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-12), 7.06-7.00
(4H, m, H-10, H-11, H-2', H-7'), 7.00 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5'), 5.40 (1H, q, J =
6.4 Hz, H-19), 5.01 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-3), 3.86 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-5), 3.80
(1H, d, J = 11.0 Hz, H-17), 3.67 (1H, d, J = 11.3 Hz, H-17), 3.61 (1H, d, J = 14.6
Hz, H-21 α), 3.60 (1H, m, H-15), 3.54 (1H, td, J = 14.7, 10.0 Hz, H-6 β), 3.36 (1H,
m, H- β'), 3.29 (1H, dd, J = 14.9, 8.3 Hz, H-6 α), 3.22 (1H, m, H- β'), 2.97 (1H, d,
J = 13.7 Hz, H-21 β), 2.79 (1H, ddd, J = 13.2, 13.2, 13.2 Hz,
H-14), 2.55 (3H, s, NMe), 2.35 (3H s, OMe), 2.04 (1H, m, H-14), 1.66 (3H, d, J =
5.8 Hz, H-18).

¹³C-NMR : See Table 7, page 73.



hunteriatryptamine (68)

33. Deformylcorymine (65)

This base was obtained as a colorless solid.

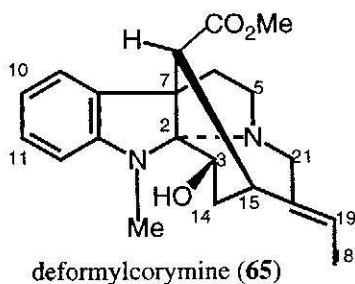
Melting Point : 168 ° C

UV λ_{\max} nm : 206.7, 256.2, 309.8

EI-MS m/z (%) : 354 (M^+ , 100), 310 (22), 171 (97), 144 (21)

$^1\text{H-NMR}$ δ : 7.19 (1H, dd, $J = 7.4, 1.3$ Hz, H-9), 7.02 (1H, td, $J = 7.7, 1.2$ Hz, H-11), 6.53 (1H, t, $J = 7.7$ Hz, H-10), 6.27 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-12), 5.39 (1H, q, $J = 6.8$ Hz, H-19), 4.45 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-3), 3.80 (3H, s, OMe), 3.72 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-15), 3.62 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21), 3.23 (1H, s, H-16), 3.11 (1H, td, $J = 11.6, 8.2$ Hz, H-5), 2.98 (1H, d, $J = 15.4$ Hz, H-21), 2.80 (3H, s, NMe), 2.73 (1H, dd, $J = 12.1, 8.4$ Hz, H-5), 2.61 (1H, ddd, $J = 13.5, 11.3, 8.7$ Hz, H-6), 2.22 (1H, dd, $J = 14.5, 9.3$ Hz, H-14), 1.99 (1H, dd, $J = 14.6, 5.3$ Hz, H-14), 1.91 (1H, dd, $J = 13.6, 7.8$ Hz, H-6), 1.58 (3H, dd, $J = 6.8, 1.7$ Hz, H-18),

$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 4, page 68.



34. Fluorocarpamine (69)

This base was obtained as a colorless solid.

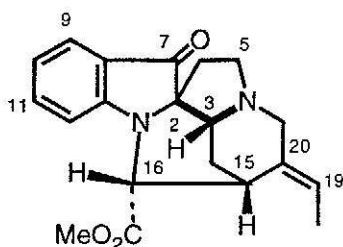
CD $\Delta\epsilon^{23}$ (nm) : +4.31 (200), +4.92 (205), 0 (211), -3.69 (222), 0 (233), -2.46 (260), -1.85 (275), -7.79 (320), 0 (345), +6.56 (395), 0 (450),
(c = 0.000296, MeOH)

UV λ_{\max} nm : 234.7, 257.4

EI-MS m/z (%) : 338 (M^+ , 27), 279 (10), 231 (4), 121 (100)

$^1\text{H-NMR}$ δ : 7.63 (1H, dd, $J = 7.6, 0.7$ Hz, H-9), 7.51 (1H, ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.2$ Hz, H-11), 6.91 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-10), 6.70 (1H, d, $J = 8.3$ Hz, H-12), 5.51 (1H, qd, $J = 6.8, 2.0$ Hz, H-19), 4.56 (1H, d, $J = 9.3$ Hz, H-16), 3.73 (3H, s, OMe), 3.67 (1H, dt, $J = 6.6, 3.0$ Hz, H-15), 3.54 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-3), 3.39 (1H, dt, $J = 13.9, 2.2$ Hz, H-21 β), 3.33 (1H, d, $J = 13.9$ Hz, H-21 α), 3.11-2.99 (2H, m, H-5), 2.94 (1H, td, $J = 13.0, 7.6$ Hz, H-6 β), 2.23 (1H, dd, $J = 13.1, 6.3$ Hz, H-6 α), 1.96 (1H, dt, $J = 13.9, 3.4$ Hz, H-14 β), 1.63 (3H, dd, $J = 6.9, 2.2$ Hz, H-18), 1.43 (1H, dt, $J = 13.7, 3.2$ Hz, H-14 α)

$^{13}\text{C-NMR}$: See Table 3, page 67.



fluorocarpamine (69)

35. *N*_b-Methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70)

This base was obtained as a colorless solid.

Melting Point : 154-155 ° C

CD $\Delta\epsilon^{23}$ (nm) : +1.17 (200), +14.68 (210), 0 (222), -2.33 (229), 0 (237), +3.03 (243), +0.23 (266), +3.50 (290), +4.19 (294), +0.47 (312), 0 (332), (c = 0.000260, MeOH)

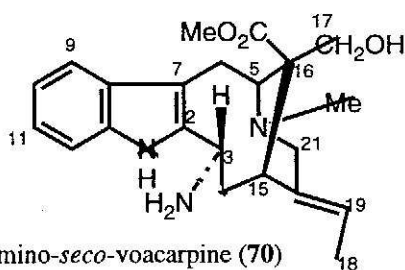
UV λ_{\max} nm : 229.5, 284.6

El-MS *m/z* (%) : 383(M⁺, 12), 366 (12), 335 (37), 307 (6), 180 (100), 152 (26), 130 (26)

HR-MS : Found 383.2208, requires 383.2207 corresponding to the chemical formula C₂₂H₂₉N₃O₃ (M⁺)

¹H-NMR δ : 8.60 (1H, s, NH), 7.50(1H, d, J = 7.6 Hz, H-9), 7.20 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-12), 7.13 (1H, td, J = 7.1, 1.2 Hz, H-11), 7.06 (1H, td, J = 8.0, 1.2 Hz, H-10), 5.44 (1H, q, J = 6.9 Hz, H-19), 4.40 (1H, dd, J = 12.3, 3.3 Hz, H-3), 3.79 (1H, t, J = 8.8 Hz, H-5), 3.66 (2H, s, H-17), 3.58 (1H, d, J = 13.7 Hz, H-21), 3.41 (1H, dd, J = 12.2, 7.6, Hz, H-15), 3.36 (1H, dd, J = 15.1, 10.0 Hz, H-6), 3.15 (1H, dd, J = 14.9, 8.3 Hz, H-6), 2.95 (1H, d, J = 13.7 Hz, H-21), 2.56 (1H, dd, J = 14.6, 12.2 Hz, H-14), 2.51 (3H, s, NMe), 2.38 (3H, s, OMe), 1.95 (1H, ddd, J = 14.8, 7.1, 3.3 Hz, H-14), 1.69 (3H, dd, J = 6.9, 2.0 Hz, H-18)

¹³C-NMR : See Table 5, page 69.



*N*_b-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70)

TABLE 1

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for 11-methoxystrictamine (6), perakine (15), peraksine (16), 10-hydroxystrictamine (7) and lanceomigine (10)

Carbon	6 a	15 a	16 b	7 a	10a
2	192.66	182.7	136.1	188.49	110.51
3	55.15	56.9	51.0	54.79	57.11
5	51.94	51.6	43.9	51.78	48.41
6	34.03	37.4	28.3	33.45	23.27
7	55.65	64.9	102.7	56.08	c
8	138.53	136.2	127.1	147.84	125.77
9	123.64	123.9	117.4	111.37	127.01
10	111.20	125.5	118.1	148.70	118.34*
11	160.14	128.8	120.1	114.61	128.93
12	106.78	121.1	110.9	121.29	112.64
13	156.97	156.6	139.5	154.46	144.92
14	36.13	22.6	33.2	35.92	27.63
15	32.41	26.2	29.6	32.48	36.74
16	55.80	48.8	41.3	55.13	50.20
17	-	78.0	96.8	-	92.38
18	12.94	18.9	14.1	12.93	12.63
19	119.71	56.4	54.7	119.92	118.38*
20	138.30	50.0	32.7	137.96	140.93
21	53.68	201.6	64.5	53.58	54.21
COOMe	51.56	-	-	51.60	51.62
COOMe	171.70	-	-	171.67	170.60
NMe	-	-	-	-	38.03
ArOMe	55.58	-	-	-	-
-OCMe	-	21.1	-	-	-
-OCMe	-	170.1	-	-	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS

* signals may be interchangeable, a) in CDCl_3 , b) in DMSO-d_6 , c) the corresponding signal showed very low intensity from the spectrum at δ about 68.5 ppm.

TABLE 2

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for flexicorine (11), cabufiline (12), rausutrine (13) and rausutranine (14)

Carbon	11 a	12 b	13 c	14 c
2	79.77	78.51	79.24	78.67
3	51.11 ^d	46.42	47.08	46.00
5	54.36	49.36	50.11	50.44
6	35.63	33.51	33.33	33.94
7	59.11	41.86	42.53	40.28
8	122.08	131.46	131.79	133.59
9	125.49	123.86	123.92	122.44
10	116.80	118.02	115.03	115.79
11	159.88	156.22	157.59	157.30
12	95.78	94.92	94.18	94.82
13	157.82	153.88	155.72	155.31
14	32.23	32.61	33.69	30.17
15	29.55	39.08	39.27	32.22
16	51.32	53.03	53.88	48.44
17	214.52	173.13	173.20	177.04
18	12.99	15.55	15.73	17.25
19	117.52	64.31	65.69	68.83
20	137.80	65.61	65.91	90.64
21	56.05	55.15	55.78	53.82
<u>COOMe</u>	-	51.20	51.55	-
<u>ArOMe</u>	56.39	55.49	55.89	56.10
<u>NMe</u>	33.20	34.13	33.58	34.21

TABLE 2 (continued)

Carbon	11 a	12 b	13 c	14 c
2'	105.00	97.26	103.95	104.01
3'	28.67	19.88	27.79	27.73
5'	54.40	54.52	53.80	53.79
6'	42.06	40.90	40.96	40.93
7'	58.10	56.82	56.75	56.79
8'	159.88	136.10	157.97	158.08
9'	124.86	110.03	123.29	123.25
10'	188.74	148.89	187.35	187.14
11'	146.74	127.19	144.91	145.01
12'	166.34	108.20	130.66	131.21
13'	157.82	142.93	164.51	164.44
14'	27.31	25.46	26.73	26.72
15'	36.92	34.13	35.73	35.72
16'	51.10 ^d	50.31	50.30	50.31
17'	174.19	173.36	172.73	172.74
18'	14.15	13.33	13.75	13.75
19'	124.63	121.09	122.97	122.94
20'	140.16	139.66	139.30	139.33
21'	59.58	57.58	59.15	59.14
<u>COOMe'</u>	52.40	51.51	51.89	51.87
<u>ArOMe'</u>	-	56.57	-	-
<u>NMe'</u>	-	27.57	-	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS

a) in CD₃OD, b) in DMSO-d₆, c) in CDCl₃,

d) These signals may be interchangeable

TABLE 3

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for (+)-eburnamonine (48), (+)-eburnamenine (49), (+)-isoeburnamine (45), (-)-eburnamine (42), yohimbol (29) and fluorocarpamine (69)

Carbon	48	49	45	42	29	69
2	132.03	130.22	131.27	132.60	134.92	76.23
3	44.35	45.42	44.90	44.27	60.20	62.03
5	50.65	52.11	51.31	50.74	53.12	55.25
6	16.54	16.49	16.77	16.77	21.70	39.20
7	112.59	107.07	105.62	105.61	108.04	205.30
8	130.11	128.22	128.98	128.62	127.47	120.67
9	118.07	118.38 ^a	118.48	118.03	118.11	124.29
10	123.80	119.85 ^a	120.14	120.11	119.31	119.60
11	124.29	121.53	121.21	121.24	121.20	137.26
12	116.23	108.48	109.77	112.07	110.73	111.18
13	134.19	133.56	134.70	136.60	135.97	163.72
14	20.64	20.80	21.03	20.43	36.61	25.15
15	26.96	27.55 ^b	26.67	25.06	34.99	30.73
16	167.64	119.74 ^a	74.73	76.56	39.17	63.21
17	44.32	77.19	39.93	43.45	66.44	-
18	7.64	8.96	7.63	7.54	32.45	12.45
19	28.34	31.08 ^b	29.01	28.55	23.99	121.08
20	38.43	37.32	34.63	36.79	41.65	134.06
21	57.69	55.81	59.27	58.67	61.60	53.66
COOMe	-	-	-	-	-	51.98
COOMe	-	-	-	-	-	172.64

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CDCl_3)

a & b) Signals may be interchangeable

TABLE 4

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for pleiocarpamine (**33**), tubotaiwine (**39**), corymine (**23**), N_{α} -demethylcorymine (**22**), N_{α} -demethyldeformylcorymine (**21**) and deformylcorymine (**65**)

Carbon	33 a	39 a	23 b	22 b	21 a	65 a
2	133.23 ^c	170.35	96.31	93.52	94.62	97.04
3	50.61	45.19	68.52	73.74	67.95	66.76
5	49.91	53.75	56.75	56.43	54.49	55.13
6	20.75	43.71	39.00	38.82	42.62	43.08
7	107.95	54.90	61.87	62.21	57.26	56.59
8	128.59	136.84	134.00	134.13	138.27	137.83
9	118.30	119.59	124.01	124.72	123.33	122.53
10	119.88	121.08	114.63	115.64	119.49	116.93
11	120.58	127.27	127.24	126.91	127.79	127.75
12	112.30	109.70	102.85	106.57	108.91	103.42
13	137.54 ^c	143.59	152.09	152.48	147.84	149.45
14	28.54	28.26	29.21	29.46	37.19	37.22
15	33.74	30.71	32.75	32.80	35.11	34.99
16	61.23	95.66	51.03	50.95	48.08	48.21
17	-	-	94.32	94.25	-	-
18	12.51	11.52	13.76	13.68	13.54	13.44
19	122.74	23.80	120.25	119.98	124.45	122.80
20	136.95	41.00	141.18	141.24	137.00	138.70
21	56.50	65.42	57.41	57.33	57.36	57.88
COOMe	51.61	51.11	51.73	51.61	51.74	51.62
COOMe	169.14	168.81	172.63	172.67	173.40	173.66
NMe	-	-	27.10	-	-	26.40

Chemical shifts in ppm downfield from TMS

a) in CDCl_3 , b) in DMSO-d_6 , c) Signals may be interchangeable within the same column

TABLE 5

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for pleiomutinine (**53**), deformylcoryzeylamine (**38**), coryzeylamine (**37**) and *N*_b-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (**70**)

Carbon	53 a	38 b	37 b	37 c	70 a
2	67.58	98.63	97.47	96.39	137.00
3	54.09	65.90	70.12	68.53	49.00
5	48.33	55.61	57.64	56.69	59.55
6	27.46	43.85	39.89	39.09	17.00
7	46.25	57.03	63.15	61.94	109.23
8	135.82	139.34	d	134.29	129.45
9	120.47	122.69	124.74	123.19	117.96
10	117.73	135.08	134.62	133.34	119.02
11	126.62	127.00	127.41	126.41	122.22
12	108.82	103.57	103.23	102.25	110.25
13	147.16	150.35	151.59	150.49	136.05
14	28.19	39.81	30.35	29.16	40.25
15	31.04	35.45	34.22	33.01	34.26
16	58.05	49.13	52.41	51.04	51.86
17	-	-	95.89	94.08	70.28
18	12.30	13.76	14.31	13.71	12.22
19	117.31	121.93	121.20	120.24	120.21
20	137.00	139.93	141.80	141.12	136.30
21	53.86	58.25	58.69	57.40	51.86
COOMe	51.81	51.24	51.46	51.26	50.27
COOMe	170.64	173.90	173.34	172.35	174.16
NMe	-	27.01	27.61	27.25	41.96

TABLE 5 (continued)

Carbon	53 a	38 b	37 b	37 c	70 a
2'	80.03	140.50	140.20	138.76	-
3'	54.51	45.76	45.59	44.16	-
5'	47.74	61.53	61.47	60.42	-
6'	36.88	17.97	17.97	16.67	-
7'	58.05	109.52	109.64	107.77	-
8'	135.93	131.10	131.09	129.65	-
9'	121.02	118.03	118.02	117.15	-
10'	116.40	118.43	118.56	117.50	-
11'	128.93	121.19	121.33	120.34	-
12'	120.50	110.44	110.47	109.78	-
13'	149.08	137.67	137.65	136.22	-
14'	20.15	40.36	40.35	d	-
15'	32.44	35.74	35.71	34.45	-
16'	27.07	53.71	53.70	52.27	-
17'	22.10	70.02	69.98	68.53	-
18'	11.09	12.12	12.20	11.88	-
19'	52.13	118.92	119.05	118.14	-
20'	45.13	138.58	138.50	137.68	-
21'	74.50	52.37	52.41	51.38	-
COOMe'	-	49.55	49.55	48.81	-
COOMe'	-	173.39	173.42	171.76	-
NMe'	-	42.37	42.40	41.99	-
NCH ₂	41.39	-	-	-	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS

a) in CDCl₃, b) in pyridine-d₅ c) in DMSO-d₆, d) The corresponding signals are concealed by the solvent peaks

TABLE 6

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for strictosidinic acid (**50**), hunterioside (**51**) and hunterioside B (**52**).

Carbon	50	51	52
2	130.51	130.32	a
3	52.23	52.26	52.36
5	42.94	43.01	43.17
6	19.54	19.40	19.99
7	107.26	107.35	107.50
8	127.50	127.32	127.74
9	118.93	118.99	118.97
10	120.52	120.53	120.42
11	123.32	123.36	123.14
12	112.27	112.64	112.19
13	138.14	137.97	138.22
14	35.06	34.69	35.48
15	33.95	33.45	34.02
16	113.61	113.90	b
17	153.29	153.01	152.61
18	119.00	119.60	118.84
19	136.22	135.81	136.35
20	45.63	45.68	45.95
21	96.58	97.01	96.74
COOH	176.00	176.19	175.91

TABLE 6 (continued)

Carbon	50	51	52
1'	100.33	100.28	100.32
2'	74.73	74.41	73.44
3'	77.97	77.72	86.84
4'	71.78	71.15	71.66
5'	78.67	76.49	78.25
6'	63.08	67.20	62.96
1''	-	99.55	100.50
2''	-	73.36	74.11
3''	-	74.82	75.24
4''	-	71.27	71.77
5''	-	73.40	73.93
6''	-	62.17	62.63

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CD₃OD)

a & b) the corresponding signals showed very low intensity from the spectrum at δ about 130.0 and 114.2 ppm, respectively.

TABLE 7

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for 17*S* 17, 4', 5', 6'-tetrahydrousambarenine (**66**), 17*R* 17, 4', 5', 6'-tetrahydrousambarenine (**67**) and hunteriatryptamine (**68**).

Carbon	66	67	68
2	134.13	135.23*	135.31
3	53.05	52.50	35.76
5	51.43	51.31	60.43
6	17.94	17.40	17.39
7	107.12	108.33	109.35
8	127.27	128.21	129.48
9	117.89	118.63	117.45
10	119.46	120.18	118.72
11	121.64	122.02	121.92
12	111.15	111.06	110.55
13	135.73	135.28*	136.45
14	33.20	29.40	35.47
15	29.67	29.35	35.19
16	37.92	37.66	52.27
17	51.43	50.22	70.41
18	13.09	12.58	12.55
19	121.33	118.63	120.65
20	136.39	138.29	135.94
21	52.88	52.14	51.85
<u>COOMe</u>	-	-	50.40
<u>COOMe</u>	-	-	174.00

TABLE 7 (continued)

Carbon	66	67	68
2'	135.44	135.70	121.64
3'	-	-	106.70
4'	-	-	118.12
5'	42.54	42.10	119.33
6'	22.31	22.87	139.55
7'	108.29	108.75	110.84
8'	127.19	127.24	127.97
9'	117.74	117.68	135.52
10'	119.13	119.11	-
11'	121.33	121.30	-
12'	110.81	110.87	-
13'	135.44	135.31	-
α'	-	-	24.80
β'	-	-	40.95

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CDCl₃)

* signals may be interchangeable

6. Chemical Transformation of Alkaloids

6.1 11-Hydroxystriactamine จาก 11-Methoxystriactamine

สารละลายของ ethanethiol (EtSH) 123.1 ml (1.662 mmole, 97.7 eq.) และ AlCl_3 11.1 mg (0.083 mmole, 4.9 eq.) ใน dry CH_2Cl_2 1.5 ml คนให้เข้ากันที่อุณหภูมิ -16 ถึง -20 °C จากนั้นเติม 11-methoxystriactamine 5.85 mg (0.017 mmole) ใน CH_2Cl_2 ลงไป คนตลอดเวลา เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง ระเหย reaction solution ให้แห้ง ทำให้เป็นค้างด้วย 25% NH_4OH สกัดด้วย CHCl_3 3 ครั้ง ๆ ละ 3 ml แยกให้บริสุทธิ์ด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ 7% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ เป็น developing solvent แยกได้ 11-hydroxystriactamine 1.0 mg (17.6% yield) ในรูปของแข็ง ไม่มีสี UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 229.1, 278.4; +2N NaOH : 207.5, 241.6. EI-MS m/z (%) : 338 (M^+ , 100), 279 (64), 196 (17). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.26 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-9), 7.11 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-12), 6.63 (1H, dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, H-10), 5.42 (1H, q, $J = 7.0$ Hz, H-19), 4.66 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, H-3), 4.05 (1H, br-d, $J = 16.8$ Hz, H-21 α), 3.72 (3H, s, OMe), 3.67 (1H, td, $J = 14.4, 5.8$ Hz, H-6 β), 3.50 (1H, br-s, H-15), 3.10 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-21 β), 2.71 (1H, dd, $J = 14.4, 5.1$ Hz, H-5 β), 2.68 (1H, ddd, $J = 14.3, 5.5, 2.8$ Hz, H-14 α), 2.58 (1H, td, $J = 14.4, 5.2$ Hz, H-5 α), 2.07 (1H, d, $J = 3.7$ Hz, H-16), 1.97 (1H, dd, $J = 14.3, 4.6$ Hz, H-6 α), 1.73 (1H, dd, $J = 14.3, 3.0$ Hz, H-14 β), 1.54 (3H, dd, $J = 7.0, 2.5$ Hz, H-18).

6.2 10-Methoxystriactamine จาก 10-Hydroxystriactamine

สารละลายของ 10-hydroxystriactamine 1.0 mg ใน methanol 0.5 ml ทำปฏิกิริยากับ diazomethane (CH_2N_2) 0.8 ml ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง สารที่ได้จากปฏิกิริยาถูกแยก ให้บริสุทธิ์ด้วย SiO_2 short column chromatography ใช้ 7% $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ เป็น eluting solvent แยกได้ 10-methoxystriactamine 0.6 mg (66.7% yield) ในรูปของแข็งไม่มีสี UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm : 278.1, (+ 2N NaOH : 204.6, 277.1 nm), EI-MS m/z (%) : 352 (M^+ , 100), 293 (51), 264 (8), 149 (46)

6.3 Strictosidine จาก Strictosidinic acid

สารละลายของ strictosidinic acid 52.1 mg ใน MeOH 2.5 ml ทำปฏิกิริยากับ CH_2N_2 2.0 ml ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง reaction solution นำมาระเหยแห้ง แยกให้บริสุทธิ์ด้วย SiO_2 preparative TLC ใช้ 20% MeOH/ CHCl_3 เป็น developing solvent ให้ strictosidine 23.2 mg (43.6% yield) และ N_b -methylstrictosidine 9.4 mg (16.8% yield) Strictosidine (**3**); $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_9$ (MW 530); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) : 222.4(4.61), 282.6(4.10), 289.3(4.09); $\text{CD}\Delta\epsilon^{25}$ (c = 0.000664, MeOH) (nm) : 0 (213), +10.50 (222), 0 (226), -25.56 (236), 0 (275), +4.56 (285), +4.56 (288), +7.76 (294), 0 (325); FAB-MS m/z : 531 (M+1)⁺, 351, 242, 171, 144; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.70 (1H, s, H-17), 7.38 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-9), 7.25 (1H, dd, J = 8.0, 0.9 Hz, H-12), 7.04 (1H, td, J = 8.0, 1.2 Hz, H-11), 6.96 (1H, dd, J = 7.9, 1.0 Hz, H-10), 5.84 (1H, ddd, J = 17.5, 10.5, 7.6 Hz, H-19), 5.83 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-21), 5.32 (1H, ddd, J = 17.4, 1.5, 1.2 Hz, H-18), 5.22 (1H, ddd, J = 10.8, 1.5, 1.2 Hz, H-18), 4.11 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-3), 3.76 (3H, s, OMe), 3.40-3.04 (3H, m, H-5, H-5, H-15), 2.87-2.78 (2H, m, H-6, H-6), 2.68 (1H, m, H-20), 2.11 (1H, ddd, J = 14.1, 11.5, 2.9 Hz, H-14 α), 2.02 (1H, ddd, J = 14.6, 11.2, 3.9 Hz, H-14 β), 4.78 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 3.95 (1H, dd, J = 11.9, 2.2 Hz, H-6'), 3.64 (1H, dd, J = 11.9, 6.8 Hz, H-6'), 3.39 (1H, dd, J = 9.3, 9.0 Hz, H-3'), 3.37 (1H, ddd, J = 9.0, 6.8, 2.2 Hz, H-5'), 3.24 (1H, t, J = 9.0 Hz, H-4'), 3.21 (1H, dd, J = 9.3, 7.8 Hz, H-2'). N_b -Methylstrictosidine (**63**) $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_9$ (MW 544); UV λ_{max} nm : 225.0, 279.5, FAB-MS m/z : 545 (M+1)⁺, 383, 277, 242, 156; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.52 (1H, s, H-17), 7.37 (1H, dd, J = 7.8, 1.0 Hz, H-9), 7.26 (1H, dd, J = 8.1, 1.0 Hz, H-12), 7.02 (1H, td, J = 8.0, 1.2 Hz, H-11), 6.94 (1H, td, J = 8.0, 0.9 Hz, H-10), 5.81 (1H, ddd, J = 18.6, 10.5, 8.1 Hz, H-19), 5.57 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-21), 5.31 (1H, dt, J = 18.6, 1.5 Hz, H-18), 5.25 (1H, ddd, J = 10.5, 1.7, 0.8 Hz, H-18), 3.82 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-3), 3.69 (3H, s, OMe), 3.22 (1H, m, H-15), 3.19-2.87 (2H, m, H-5), 2.84 (1H, ddd, J = 14.9, 5.8, 3.2 Hz, H-6), 2.70 (1H, m, H-20), 2.11 (1H, ddd, J = 14.9, 6.4, 3.6 Hz, H-6), 1.98

(2H, m, H-14), 4.70 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 3.86 (1H, dd, $J = 11.7, 2.0$ Hz, H-6'), 3.61 (1H, dd, $J = 11.7, 6.1$ Hz, H-6'), 3.36 (1H, dd, $J = 9.3, 8.6$ Hz, H-3'), 3.29 (1H, ddd, $J = 9.8, 6.1, 2.0$ Hz, H-5'), 3.25 (1H, dd, $J = 9.8, 8.6$ Hz, H-4'), 3.20 (1H, dd, $J = 9.3, 8.0$ Hz, H-2'). The ^{13}C -NMR assignments of strictosidine (**3**) and N_b -methylstrictosidine (**63**) are shown in Table 8

6.4 Strictosamide จาก Strictosidine

strictosamide 22.7 mg ละลายใน MeOH 0.2 ml จากนั้นเติมน้ำลงไปในส่วนละลายให้ได้ อัตราส่วนระหว่าง $\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH} = 3 : 1$ (0.6 ml) สารละลายนี้นำมาเติม 15% Na_2CO_3 aq. solution 0.5 ml คนตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง reaction mixture นำมาสกัดด้วย *n*-BuOH จำนวน 3 ครั้ง ๆ ละ 10 ml ระเหยส่วนสกัด *n*-BuOH ให้แห้ง แล้วนำมาแยกด้วย MPLC column chromatography ใช้ 20% MeOH/ CHCl_3 เป็น eluting solvent แยกได้ strictosamide 12.4 mg (58.1% yield) $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_8$, MW : 498. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) : 225.6 (4.50), $\text{CD}\Delta\epsilon^{24}$ ($c = 0.00054$, MeOH) (nm) : 0 (193), -21.53 (201), -10.34 (213), -13.14 (220), 0 (251), +15.93 (270), +4.47 (290), +4.75 (292), 0 (307). FAB-MS m/z (%) : 499 ($\text{M}+1$)⁺, 332, 242, 142, 115. ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.37 (1H, dd $J = 7.1, 1.0$ Hz, H-9), 7.37 (1H, s, H-17), 7.32 (1H, dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, H-12), 7.07 (1H, ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.2$ Hz, H-11), 6.97 (1H, ddd, $J = 8.1, 7.1, 1.0$ Hz, H-10), 5.65 (1H, ddd, $J = 17.1, 10.0, 10.0$ Hz, H-19), 5.40 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-21), 5.36 (1H, dd, $J = 17.1, 1.2$ Hz, H-18), 5.31 (1H, dd, $J = 10.2, 1.9$ Hz, H-18), 5.06 (1H, d, $J = 4.8$ Hz, H-3), 4.94 (1H, dd, $J = 13.0, 5.7$ Hz, H-5 β), 3.10 (1H, td, $J = 12.5, 4.9$ Hz, H-5 α), 2.95 (1H, dddd, $J = 15.6, 12.5, 5.9, 2.7$ Hz, H-6 β), 2.79 (1H, m, H-15), 2.67 (1H, dd, $J = 15.6, 4.2$ Hz, H-6 α), 2.67 (1H, m, H-20), 2.46 (1H, ddd, $J = 14.2, 4.4, 2.0$ Hz, H-14 β), 2.04 (1H, td, $J = 13.7, 5.9$ Hz, H-14 α), 4.57 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, $J = 11.9, 2.2$ Hz, H-6'), 3.62 (1H, dd, $J = 11.7, 5.8$ Hz, H-6'), 3.25 (1H, ddd, $J = 9.1, 5.8, 2.2$ Hz, H-5'), 3.25 (1H, t, $J = 9.0$ Hz, H-3'), 3.18 (1H, dd, $J =$

9.5, 8.8 Hz, H-4'), 2.95 (1H, dd, $J = 9.0, 8.0$ Hz, H-2'). $^{13}\text{C-NMR}$ assignment is shown in Table 8

6.5 Strictosamide tetraacetate จาก Strictosamide

สารละลายของ strictosamide 4.1 mg ใน dry pyridine 0.5 ml นำมาทำปฏิกิริยากับ acetic anhydride 0.4 ml ที่อุณหภูมิห้องภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง reaction solution นำมาระเหยให้แห้ง แล้วสกัดด้วย chloroform จำนวน 3 ครั้ง ๆ ละ 10 ml ล้างสารละลาย CHCl_3 ด้วยสารละลาย 5% Na_2CO_3 และน้ำ คัดน้ำส่วนที่เหลือในสารละลาย CHCl_3 ด้วย anhydrous magnesium sulfate ระเหยให้แห้งได้ strictosamide tetraacetate 4.7 mg (88.2% yield) $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{16}$, MW : 666. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.36 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-9), 7.35 (1H, s, H-17), 7.34 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12), 7.09 (1H, td, $J = 8.0, 1.2$ Hz, H-11), 6.98 (1H, td, $J = 7.1, 0.8$ Hz, H-10), 5.63 (1H, dt, $J = 17.4, 9.8$ Hz, H-19), 5.38 (1H, dd, $J = 17.4, 2.0$ Hz, H-18), 5.32 (1H, dd, $J = 10.0, 1.7$ Hz, H-18), 5.27 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-21), 5.06 (1H, br-d, $J = 3.9$ Hz, H-3), 4.91 (1H, dd, $J = 12.2, 6.1$ Hz, H-5 β), 3.12 (1H, td, $J = 12.2, 4.9$ Hz, H-5 α), 2.93 (1H, dddd, $J = 14.9, 12.0, 6.1, 2.4$ Hz, H-6 β), 2.67 (1H, dd, $J = 15.4, 4.9$ Hz, H-6 α), 2.64-2.62 (2H, m, H-20, H-15), 2.46 (1H, ddd, $J = 14.2, 3.9, 2.2$ Hz, H-14 β), 1.99 (1H, td, $J = 14.2, 5.9$ Hz, H-14 α), 5.15 (1H, t, $J = 9.5$ Hz, H-3'), 4.93 (1H, dd, $J = 10.0, 9.5$ Hz, H-4'), 4.90 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-1'), 4.64 (1H, dd, $J = 9.8, 8.1$ Hz, H-2'), 4.25 (1H, dd, $J = 12.4, 4.4$ Hz, H-6'), 4.10 (1H, dd, $J = 12.5, 0.2$ Hz, H-6'), 3.86 (1H, ddd, $J = 10.0, 4.4, 2.4$ Hz, H-5'), 2.02 (3H, s, OAc-6'), 1.95 (3H, s, OAc-4'), 1.83 (3H, s, OAc-3'), 1.14 (3H, s, OAc-2'). $^{13}\text{C-NMR}$ assignment is shown in Table 8.

6.6 Alditol hexaacetate จาก Hunterioside

สารละลาย hunterioside 14.2 mg ใน 2N HCl-dioxane (1 : 1) 2 ml ให้ทำปฏิกิริยากันภายใต้บรรยากาศของอาร์กอนที่ 100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำ reaction mixture มาเจือจางด้วยน้ำ และระเหยเอา dioxane ออก จากนั้นสกัดด้วย EtOAc จำนวน 3 ครั้ง

ๆ ละ 5 ml ระบายส่วนสกัด EtOAc ให้แห้ง ส่วนที่เป็นสารละลายน้ำนำมาผ่าน Amberlite IRA-93 (OH⁻ form, 5 g) ให้ sugar fraction ออกมา reduced สารละลายน้ำตาลด้วย NaBH₄ 55 mg (excess) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เป็นค่างโดยนำมาผ่าน Amberlite IR-120B (H⁺-form, 10 g) แล้วระบายให้แห้ง จากนั้น นำมาทำปฏิกิริยากับ AcO₂-pyridine (1 : 1) 2 ml (excess) และ p-dimethylaminopyridine (DMAP) 20 mg ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาระเหยแล้วสกัดด้วย CHCl₃ 10 X 3 ml ล้างสารละลาย CHCl₃ 1N HCl aq. (5 X 2 ml) 5% Na₂CO₃ aq. solution (5 X 2 ml) และ H₂O (5 X 2 ml) จากนั้นดูดน้ำในสารละลาย CHCl₃ ด้วย anhydrous magnesium sulfate ระบายให้แห้งให้ mass สีน้ำตาล นำ mass นี้ไปแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 15% EtOAc/CHCl₃ เป็น eluting solvent แยกได้ alditol hexaacetate 6.8 mg (38.1% yield) [α]_D²⁰ = +9.4 ° (c = 0.325, acetone) HR-FABMS *m/z* found 435.1504, calculated for C₁₈H₂₇O₁₂ {(M+H)⁺, required 435.1503}. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 20.46, 20.61, 20.65, 20.66, 20.70, 20.72 (6 X COCH₃); 61.42, 61.79, 68.36, 68.58, 68.70, 69.30 (C-1-C-6); 169.72, 169.74, 169.80, 169.98, 170.35, 170.45 (6 X COCH₃).

6.7 D-sorbitol hexaacetate จาก β -D-(+)-glucose

สารละลายของ β -D-(+)-glucose 23.4 mg (0.130 mmole) ละลายในน้ำ 1 ml จากนั้น นำมาทำปฏิกิริยากับ NaBH₄ 101.4 mg (2.680 mmole) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง reaction mixture นำมาทำให้เป็นกรดด้วย Amberlite IR-120B และ ระบายแห้ง acetylated ภาคที่เหลือด้วย AcO₂-pyridine (1 : 1) 2 ml (excess) และ DMAP 22.1 mg ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน จากนั้น นำมาระเหยแห้ง แล้วล้างสารสกัดด้วย CHCl₃ ด้วย 1N HCl aq. solution, 5% Na₂CO₃, aq. solution และ H₂O คูดน้ำที่ค้างอยู่ออกด้วย anhydrous MgSO₄ ระบายให้แห้ง นำมาแยกด้วย SiO₂ flash column chromatography ใช้ 15% EtOAc/CHCl₃ เป็น eluting solvent ให้ D-sorbitol hexaacetate 22.1 mg (39.2% yield) [α]_D²⁰ +9.3 ° (c = 0.88, acetone) FABMS *m/z* : 435 (M+1)⁺, 375, 273, 231, 153, 111. ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 20.44, 20.58, 20.62, 20.63,

20.67, 20.70, (6 X COCH_3); 61.40, 61.77, 68.33, 68.55, 68.67, 69.27 (C-1-C-6); 169.69, 169.73, 169.77, 169.90, 170.32, 170.43 (6 X COCH_3).

6.8 Deformylcoryzeamine จาก Coryzeamine

Coryzeamine 10.0 mg ละลายใน dioxane 0.5 ml และ 2% aq. solution ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน ให้ความร้อนแก่ reaction mixture ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 15 นาที เจือจางด้วยน้ำ จากนั้นสกัดด้วย CHCl_3 ล้างสารละลาย CHCl_3 ด้วยน้ำ และดูค้ำด้วย anhydrous MgSO_4 จากนั้นระเหยให้แห้ง แยกให้บริสุทธิ์ด้วย SiO_2 column chromatography โดยใช้ EtOAc เป็น eluting solvent แยกได้ deformylcoryzeamine 4.0 mg (42% yield)

6.9 N_A -Demethyldeformylcorymine จาก N_A -Demethylcorymine

N_A -Demethylcorymine 5.2 mg ละลายใน methylene chloride 0.5 ml และ 10% NaOH aq. solution 0.25 ml จากนั้นเติม tetra-*n*-butylammonium hydrogensulfate 1.0 mg ลงใน reaction mixture คนตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เจือจางด้วยน้ำแล้วสกัดด้วย CH_2Cl_2 ล้างสารละลาย CH_2Cl_2 ด้วย brine ดูค้ำด้วย anhydrous magnesium sulfate และ ระเหยแห้ง ตกผลึกด้วย acetone ให้ 2.9 mg (61% yield) ของ N_A -demethyldeformylcorymine (m.p. $188\text{--}189\text{ }^{\circ}\text{C}$)

TABLE 8

^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for strictosidine (**3**),
 N_b -methylstrictosidine (**63**), strictosamide (**60**) and strictosamide tetraacetate (**64**)

Carbon	3	63	60	64
2	135.92	135.66	134.78	134.71
3	52.07	58.96	55.13	55.24
5	43.10	47.79	44.78	45.11
6	21.76	18.23	22.13	22.05
7	108.13	107.02	109.26	110.14
8	128.28	128.35	128.72	128.72
9	118.67	118.54	118.68	118.49
10	119.89	119.60	120.51	120.09
11	122.32	121.94	122.49	122.51
12	111.89	111.83	112.26	112.52
13	137.86	137.86	137.80	138.00
14	36.56	35.70	27.35	26.93
15	32.63	31.31	24.95	25.24
16	110.45	112.49	110.33	110.21
17	155.67	154.02	149.16	148.23
18	119.28	119.60	120.16	121.03
19	135.92	136.08	134.37	133.55
20	45.83	45.82	44.78	43.99
21	97.57	98.10	98.09	96.47

TABLE 8 (continued)

Carbon	3	63	60	64
OMe	52.23	51.83	-	-
CO	170.42	169.67	167.11	166.80
N _b Me	-	41.43	-	-
1'	100.37	100.27	100.53	95.89
2'	74.70	74.70	74.34	71.77
3'	78.01	78.01	77.98	73.58
4'	71.75	71.65	71.38	69.70
5'	78.71	78.47	78.24	73.23
6'	62.97	62.76	62.62	62.86
<u>COMe-2'</u>	-	-	-	19.40
<u>COMe-2'</u>	-	-	-	170.42
<u>COMe-3'</u>	-	-	-	20.37
<u>COMe-3'</u>	-	-	-	171.42
<u>COMe-4'</u>	-	-	-	20.49
<u>COMe-4'</u>	-	-	-	171.20
<u>COMe-6'</u>	-	-	-	20.56
<u>COMe-6'</u>	-	-	-	172.27

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CD₃OD)

บทวิจารณ์ (Discussion)

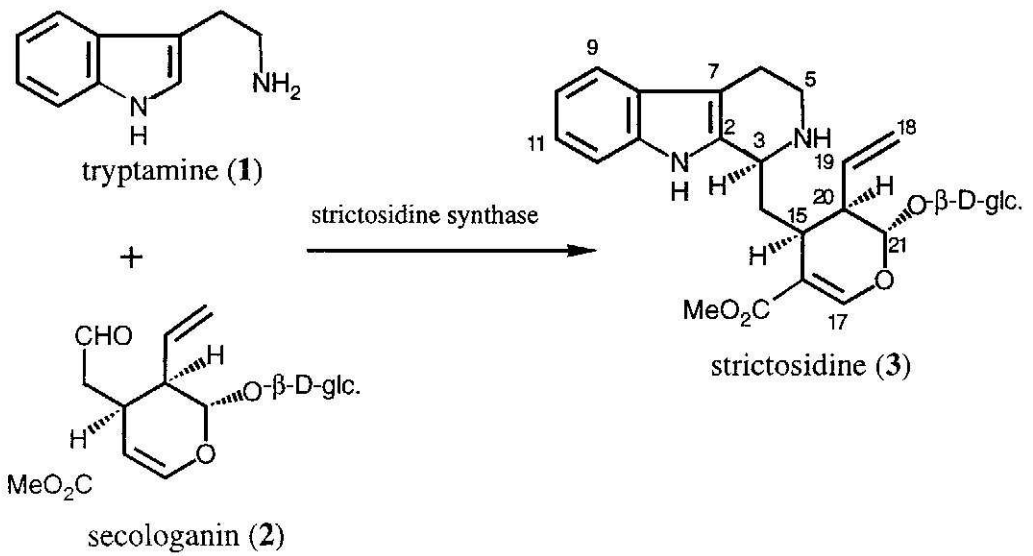
1. วิจารณ์ทั่วไป

อินโดลแอลคาลอยด์เป็นสารในกลุ่มแอลคาลอยด์ที่มีสูตรโครงสร้างประกอบด้วย indole nucleus หรืออาจจะอยู่ในรูปที่ถูก oxidized หรือ reduced หรือถูกแทนที่ เช่น oxindole, pseudoindoxyl, dihydroindole, N-acylindole เป็นต้น

จำนวนของอินโดลแอลคาลอยด์ที่ทราบสูตรโครงสร้างอย่างแน่นอนในปัจจุบันที่แยกได้จากธรรมชาติ มีจำนวนมากกว่า 1400 ชนิด เมื่อคำนึงถึงสูตรโครงสร้างของอินโดลแอลคาลอยด์ สามารถแบ่งอินโดลแอลคาลอยด์ออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ simple indole alkaloid ซึ่งเป็นกลุ่มที่มีสูตรโครงสร้างไม่เป็นอันหนึ่งอันเดียวกัน เพียงแต่มี nucleus ที่เป็นอินโดลหรืออนุพันธ์ของอินโดลเท่านั้น กลุ่มที่ 2 คือ monoterpenoid indole alkaloid จัดเป็นกลุ่มที่มีสูตรโครงสร้างประกอบด้วยสาร 2 ส่วน ส่วนแรกเป็น tryptamine หรือ tryptophan ซึ่งเป็นส่วนที่ให้องค์ประกอบเป็น indole nucleus ส่วนที่สองเป็น C₉ หรือ C₁₀-monoterpene ซึ่งกำเนิดมาจาก secologanin เนื่องจากสูตรโครงสร้างของอินโดลแอลคาลอยด์ในกลุ่มที่ 2 นี้ มีหน่วยย่อยที่เป็นองค์ประกอบที่ค่อนข้างชัดเจน จึงเป็นที่สนใจของนักพฤกษเคมี และเป็นประโยชน์ต่อการจำแนกพืช

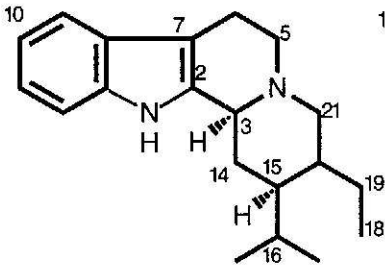
ชีวสังเคราะห์ของ monoterpenoid indole alkaloids ในปัจจุบันนี้ค่อนข้างชัดเจนว่า Strictosidine เป็น intermediate สำคัญของชีวสังเคราะห์ของแอลคาลอยด์ในกลุ่มนี้ ซึ่งเมื่อ Kutchan และ Zenk⁸⁾ สามารถแยกเอ็นไซม์ strictosidine synthase จากเซลล์ที่เพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อของต้นแพงพวยฝรั่ง (*Catharanthus roseus*) และเป็นการพิสูจน์ถึงข้อสันนิษฐานที่ว่า strictosidine เกิดจากการรวมตัวกันของ tryptamine กับ secologanin โดยมีเอ็นไซม์ strictosidine synthase เป็นตัว catalyst ตามรูปข้างล่างนี้

Fig. 1-1

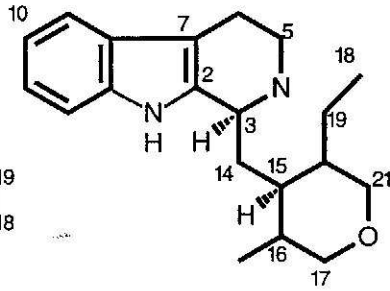


monoterpenoid indole alkaloids ที่มีชีวสังเคราะห์มาจาก tryptamine และ secologanin แบ่งเป็นแบบต่าง ๆ ตามสูตรโครงสร้างออกเป็น 8 แบบด้วยกัน 9) คือ corynanthean- หรือ C-type, vincosan หรือ P-type, vallesiachotaman- หรือ V-type, strychnan หรือ S-type, aspidospermatan หรือ A-type, eburnan หรือ E-type, plumeran- หรือ P-type และ Ibogan- หรือ J-type ดังรูปข้างล่างนี้

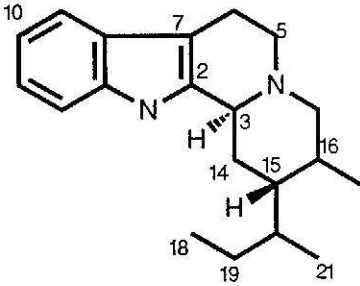
Fig. 1-2



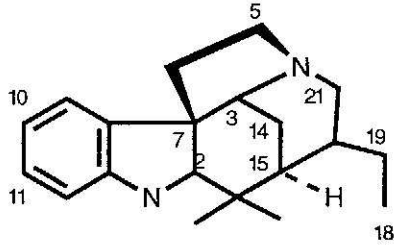
Corynanthean or C-type



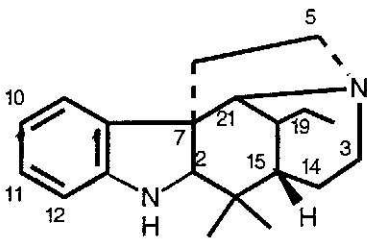
Vincosan or D-type



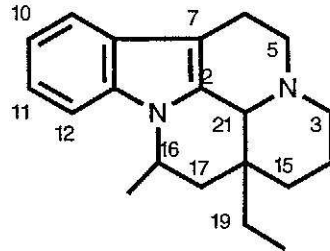
Vallesiachotaman or V-type



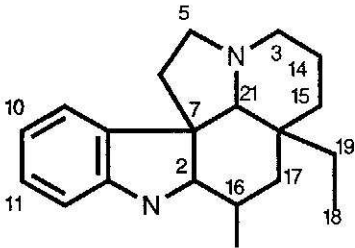
Strychnan or S-type



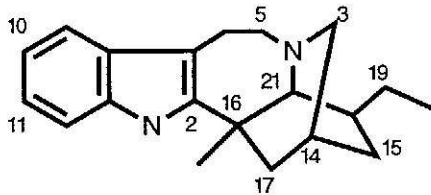
Aspidospermatan or A-type



Eburnan or E-type



Plumeran or P-type



Ibogan or J-type

สูตรโครงสร้างทั้ง 8 แบบนี้ สามารถแบ่งออกเป็น 2 จำพวกใหญ่ ๆ คือพวกแรกได้แก่ C-, D-, V-, S- และ A- types เป็นพวกที่ไม่มีการจัดเรียงตัวใหม่ในส่วนของ secologanin

moiety พวกที่สองได้แก่ E-, P- และ J-type เป็นพวกที่มีการจัดเรียงตัวใหม่ในส่วนของ secologanin moiety

Kisakurek และคณะ ได้เสนอความสัมพันธ์ทาวชีวสังเคราะห์ของสูตรโครงสร้างทั้ง 8 แบบ ดังรูป Fig. 1-3

มากกว่า 99.8 % ของ monoterpenoid indole alkaloids ที่แยกได้จากพืช จะได้จากพืชในวงศ์ Loganiaceae Apocynaceae และ Rubiaceae จำนวนของ monoterpenoid indole alkaloids ที่แยกได้จากพืชทั้ง 3 วงศ์นี้ แบ่งตามแบบของสูตรโครงสร้างได้ตามข้างล่างนี้

Plant Families	Skeletal Types							
	With Nonrearranged Secologanin Part					With Rearranged Secologanin Part		
	C	D	V	S	A	E	P	J
Apocynaceae	1078	19	15	51	58	83	616	311
* Ab. config.	α	α	α	α	α	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
Loganiaceae	104	2	49	356	1	-	-	-
* Ab. config.	α	α	α	α	α	-	-	-
Rubiaceae	608	36	23	-	-	-	-	-
* Ab. config.	α	α	α	-	-	-	-	-

* The configuration at C-15 of monoterpenoid indole alkaloids

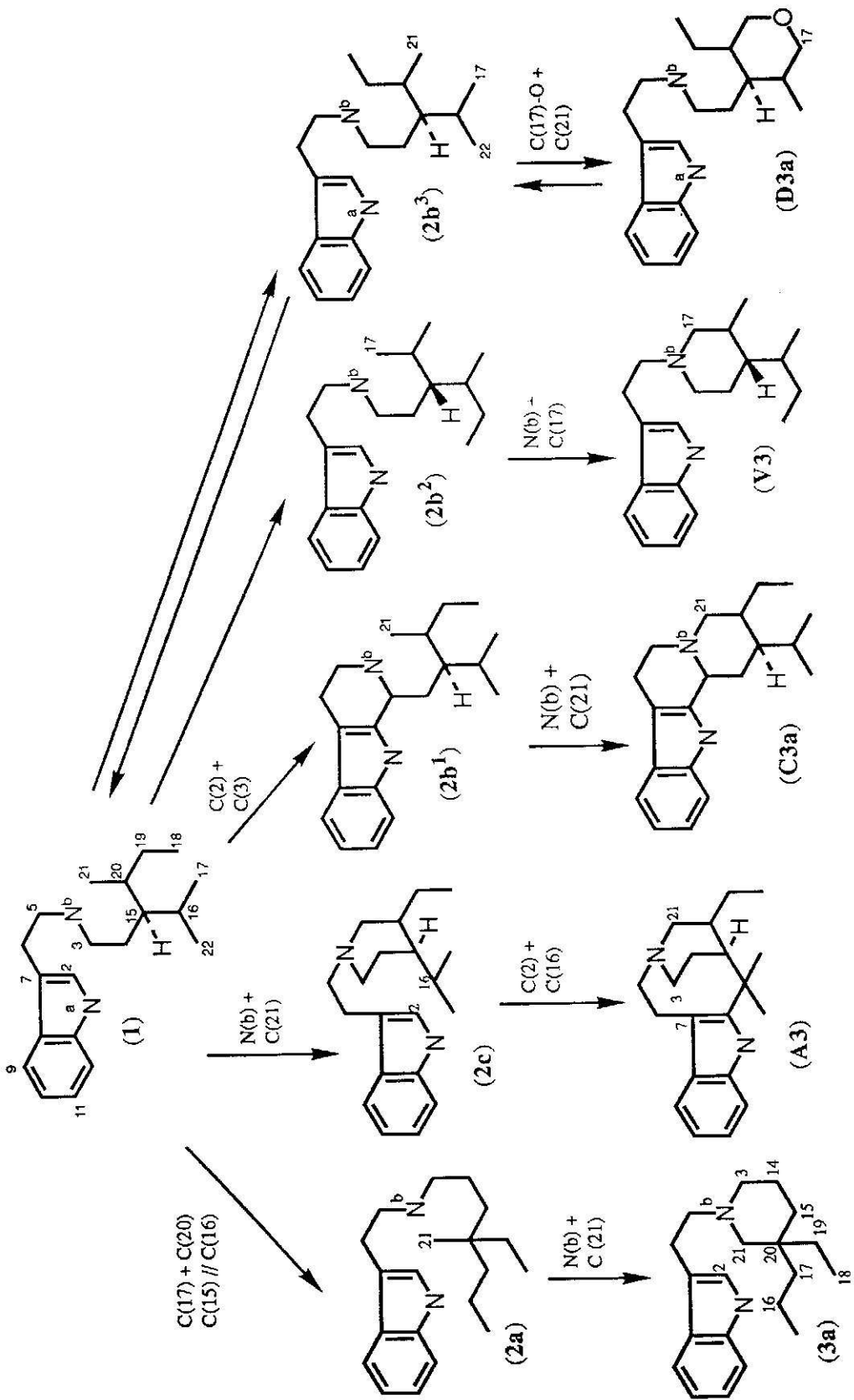
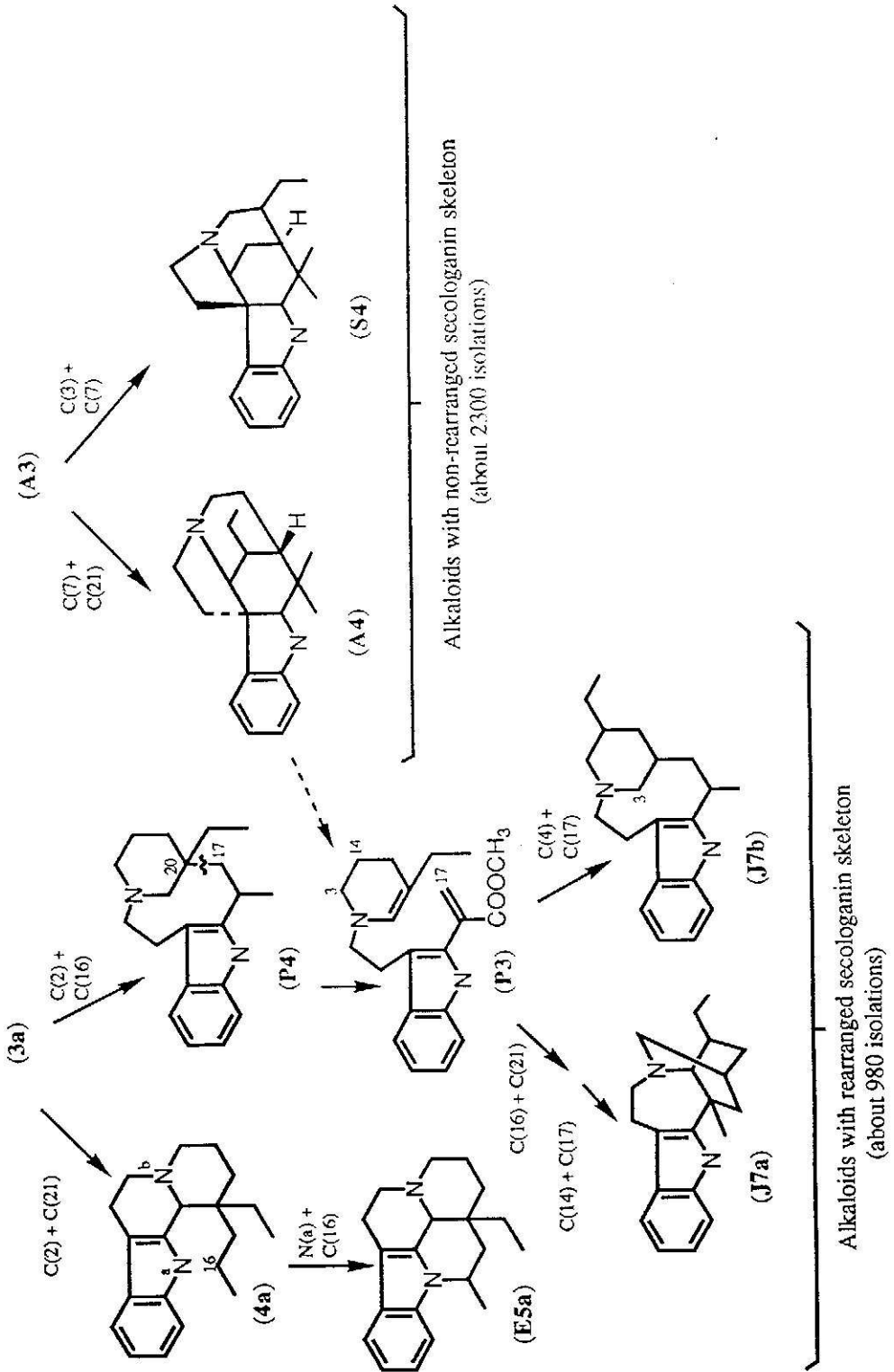


Fig. 1-3

Fig. 1-3 (continued)



ในจำนวนแบบของสูตรโครงสร้างทั้ง 5 แบบของพวกที่ไม่มีการจัดเรียงตัวใหม่ของ secologanin moiety พบว่าเฉพาะ C-, D- และ V-type เท่านั้น ที่มีพบในพืชทั้ง 3 วงศ์ ส่วนสูตรโครงสร้างแบบอื่น S- และ A-type มีพบเฉพาะในวงศ์ Apocynaceae และ Loganiaceae เมื่อคำนึงถึงสูตรโครงสร้างในพวกที่มีการจัดเรียงตัวใหม่ของ secologanin moiety คือ สูตรโครงสร้างแบบ E-, P- และ J-types พบว่าเฉพาะวงศ์ Apocynaceae เท่านั้นที่สามารถมีสูตรโครงสร้างทั้ง 3 แบบ ส่วนวงศ์ Loganiaceae และ Rubiaceae ไม่มีสูตรโครงสร้างตามรูปแบบดังกล่าว

Monoterpenoid indole alkaloids พบเฉพาะ Subfamily เดียวเท่านั้นในวงศ์ Apocynaceae คือ subfamily Plumerioideae แต่ไม่พบในอีก 2 subfamily คือ Cerberoideae และ Echitoideae ในจำนวน 7 tribes ของ subfamily Plumerioideae มีเพียง 4 tribes เท่านั้นที่มี indole alkaloids คือ tribes Carisseae, Plumerieae, Rauvolfieae และ Tabernaemontaneae สกุลของพืชต่าง ๆ ในวงศ์ Apocynaceae ที่มีรายงานว่ามียินโดลแอลคาลอยด์ได้รวบรวมไว้ดังต่อไปนี้ 10)

Subfamily Plumerioideae

Tribe Carisseae

- | | |
|------------------------|--|
| Subtribe Carissinae | : <i>Melodinus</i>
<i>Leuconotis</i> |
| Subtribe Landolphiinae | : <i>Landolphia</i> (<i>Carpodinus</i>) |
| Subtribe Pleiocarpinae | : <i>Picralima</i>
<i>Hunteria</i> (<i>Polyadoa</i>)
<i>Pleiocarpa</i> |

Tribe Plumerieae (Alstonieae)

- | | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Subtribe Craspidosperminae | : <i>Craspidospermum</i> |
| Subtribe Plectaneiinae | : <i>Gonioma</i> |
| Subtribe Alstoniinae | : <i>Alstonia</i>
<i>Tonduzia</i> |

Subtribe *Aspidospermatinae* : *Diplorhynchus*
Aspidosperma
Geissosperum

Subtribe *Catharanthinae* : *Rhazya*
Amsonia
Catharanthus
Vinca
Haplophyton

Tribe *Rauvolfieae*

Subtribe *Rauvolfiinae* : *Cabucala*
Rauvolfia

Subtribe *Ochrosiinae* : *Ochrosia* (*Excavatia*)

Subtribe *Valle* : *Vallesia*
Kopsia

Subtribe *Condylocarpinae* : *Condylocarpon*

Tribe *Tabernaemontaneae* : *Crioceras*
Callichilia (*Hedranthera*)
Stemmadenia
Capuronetta
:*Tabernaemontana* (*Pigiantha*,

Rejoua, *Ervatamia*, *Hazunta*, *Peschiera*, *Conopharyngia*, *Pandaca*,
Gabunia)

: *Tabernanthe*
Voacanga
Schizozygia

จำนวนของชนิดพืช และแบบของสูตรโครงสร้างของอินโดลแอลคาลอยด์ของพืชในสกุล *Rauvolfia* และ *Hunteria* ได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้ 1)

		Skeletal Types								
		With Nonrearranged					With Rearranged			
No. of		Secologanin Part					Secologanin Part			
Investigated species		C	D	V	S	A	E	P	J	
<i>Rauvolfia</i>	47	407	9	-	-	-	-	-	-	
<i>Hunteria</i>	4	33	-	5	2	-	7	16	-	

2. Chemistry and Structure Elucidation of the Alkaloids from *Rauvolfia sumatrana* Jack

2.1 Chemistry of the alkaloids

ชื่อและสูตรโครงสร้างของ indole alkaloids จากต้นตีนเป็ดเล็กหังที่เคยรายงาน⁵⁾ และจากการวิจัยในที่นี้ได้รวบรวมไว้ดังต่อไปนี้

ใบ : harman, 11-methoxystrictamine, β -carboline, perakine, tetraphyllicine, flexicorine, lanceomigine, cabufiline, peraksine, rausutrine, 10-hydroxystrictamine, rausutranine และ compactinervine (จากการวิจัย)

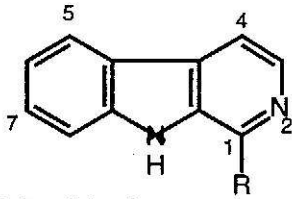
เปลือกต้น : norseredamine ⁵⁾

_____ new alkaloids

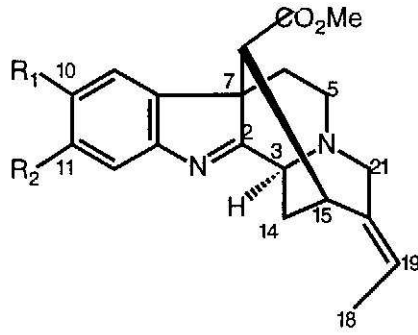
known alkaloids ที่แยกได้จากการทำวิจัยได้ทำการ identified โดยอาศัยข้อมูลทางด้าน spectroscopic เปรียบเทียบกับข้อมูลเก่าที่เคยรายงานไว้ known alkaloids ได้แก่ harman,^{11,112)} β -carboline,¹³⁾ perakine,^{14,15)} tetraphyllicine,^{16,17)} flexicorine,¹⁸⁾ lanceomigine,^{19,20)} cabufiline,²¹⁾ peraksine,^{22,23)} 10-hydroxystrictamine ²⁴⁾ และ compactinervine ^{25,26)}

สูตรโครงสร้างของสารแต่ละชนิดได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้

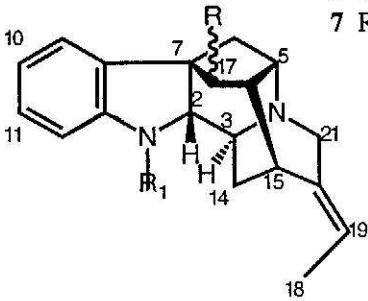
Fig. 2-1



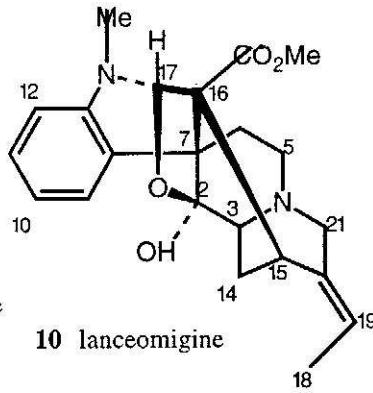
4 R = Me harman
5 R = H β -carboline



6 R₁ = H, R₂ = OMe 11-methoxystrictamine
7 R₁ = OH, R₂ = H 10-hydroxystrictamine



8 R = β -OH, R₁ = H norseredamine
9 R = α -OH, R₁ = Me tetraphyllicine



10 lanceomigine

Fig. 2-2

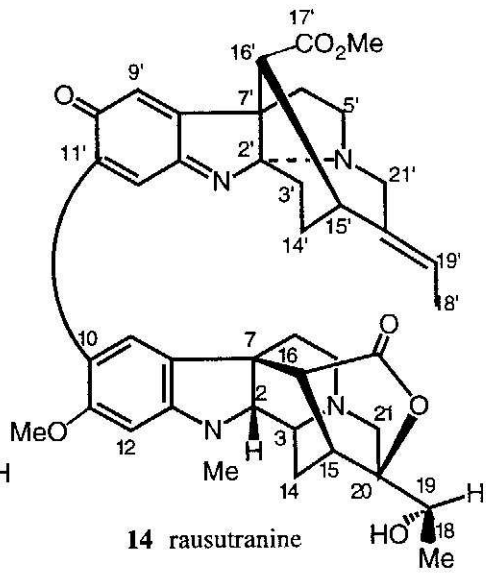
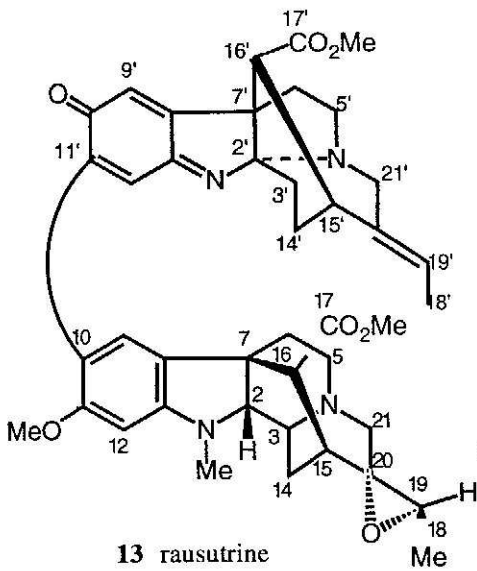
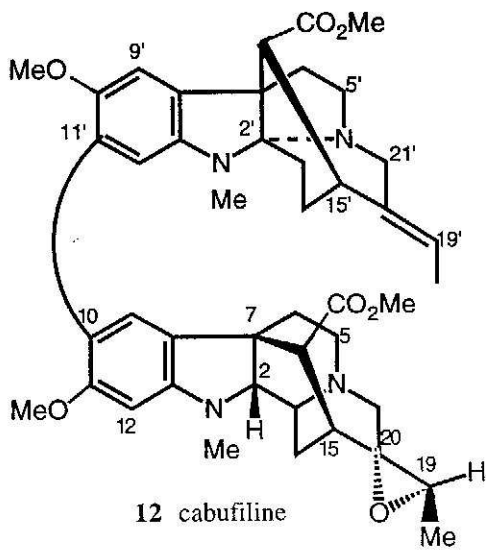
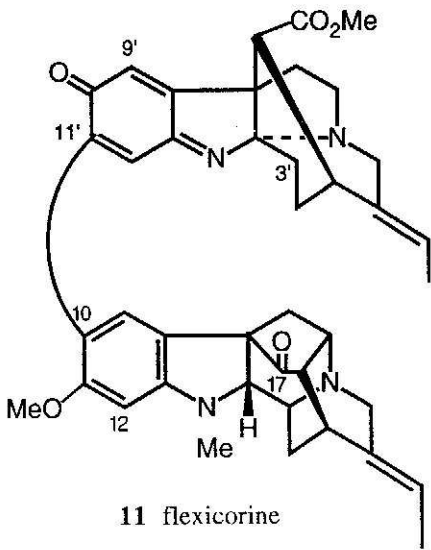
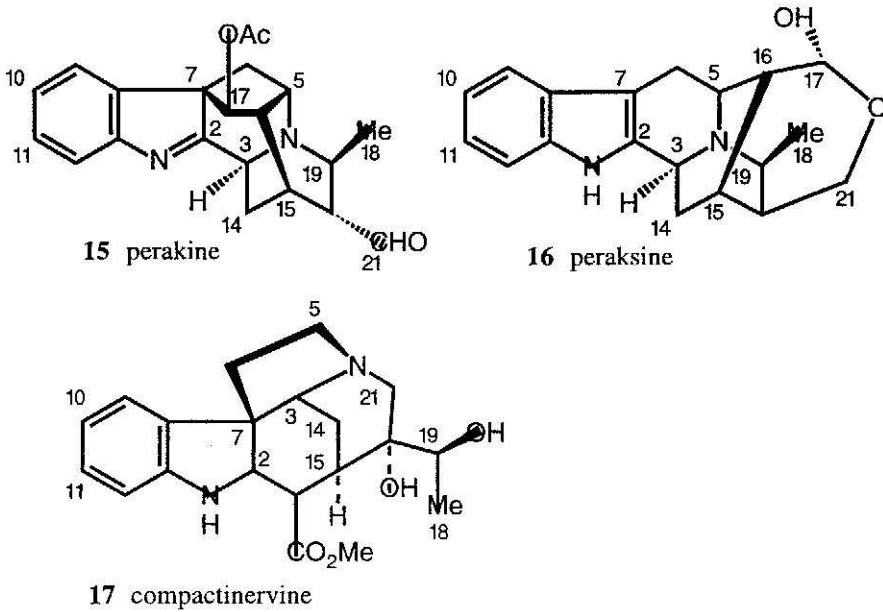


Fig. 2-3



2.2 Structure elucidation of the new alkaloids

2.2.1 11-Methoxystrictamine (8) (57)

สารตัวนี้ถูกแยกออกมาในรูปแบบที่เป็นของแข็ง อสีฐาน ลักษณะเด่นใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum คือมี three aromatic protons, two methoxyl groups และ one ethylidene side chain. UV λ_{max} MeOH (log ϵ) ที่ 228.8 (4.08) และ 278.7 (3.40) บ่งบอกถึงการเป็น aromatic indolenine nucleus ใน EI-MS spectrum มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 352 (M^+ , 100%), 322 (11), 293 (45), 264 (13), 210 (10), และ 121 (9) แสดงถึงการเป็นอนุพันธ์ของ strictamine (57) (27,28) HR-FABMS ของสารตัวนี้ให้ molecular ion peak ที่ m/z 353.1864 (100%) (required 353.1865) ให้สูตรทางเคมีคือ $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$ ดังนั้นสารตัวนี้จึงมีสูตรทางเคมีเป็น $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ ซึ่งแสดงถึงการมี OMe group 1 group มากกว่า strictamine ดังนั้นมันจึงมีสูตรโครงสร้างเป็น aromatic-methoxy substituted strictamine การ assigned protons และ carbons แต่ละตัว ได้ดำเนินการโดยอาศัย spectra ของ HH COSY, CH COSY, HMBC, COLOC ซึ่งล้วนแต่ให้ข้อมูลสอดคล้องกับการเป็น aromatic substituted strictamine protons บน aromatic ring จำนวน 3 ตัว มีค่า δ ที่ 7.30 (1H, d, $J = 8.3$ Hz), 7.19 (1H, d, $J = 2.4$ Hz), และ 6.71 (1H, d, $J = 8.3, 2.4$ Hz) แสดงถึง methoxy group แทนที่ ตำแหน่ง C-10 หรือ C-11

เมื่อเปรียบเทียบค่า chemical shift ใน ^{13}C -NMR ของสารตัวนี้กับ 10-hydroxystRICTAMINE (7) และ STRICTAMINE (57) 28)

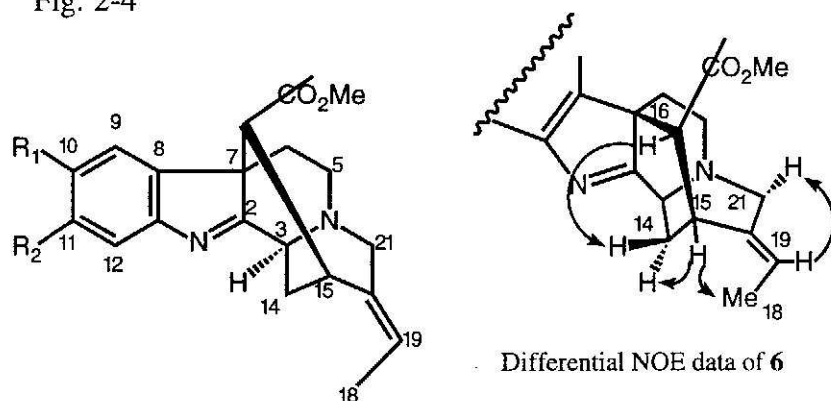
Table 2-1 : ^{13}C -NMR Data (in CDCl_3) for 11-MethoxystRICTAMINE (6), STRICTAMINE (57) and 10-HydroxystRICTAMINE (7).

Carbon	6	57	7
2	192.66	190.98	188.49
3	55.15	55.15	54.79
5	51.94	51.98	51.78
6	34.03	36.13	33.45
7	55.65	58.40	56.08
8	138.53	138.15	147.84
9	123.64	123.47	111.37
10	111.20	125.61	148.70
11	160.14	128.19	114.61
12	106.78	119.93	121.29
13	156.97	156.10	154.46
14	36.13	33.62	35.92
15	32.41	32.50	32.48
16	55.80	55.46	55.13
18	12.94	12.97	12.93
19	119.71	121.02	119.92
20	138.30	146.35	137.96
21	53.68	53.68	53.58
COOMe	51.56	51.55	51.60
COOMe	171.70	171.68	171.67
ArOMe	55.58	-	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CDCl_3)

พบว่า C-10 และ C-12 ของสารตัวนี้มี δ ปรากฏใน higher field 14.4 และ 13.2 ppm ตามลำดับ มากกว่าที่พบใน STRICTAMINE และ C-11 ปรากฏใน lower field 31.9 ppm ดังนั้น น่าจะสรุปได้ว่า methoxy group substituted บนตำแหน่ง ที่ C-11 มากกว่า C-10 ซึ่งยืนยัน โดย HMBC และ COLOC spectra โดยพบว่าคาร์บอนที่มี δ 138.53 (C-8) มีความสัมพันธ์กับ proton ที่มีค่า $J = 2.4$ Hz (δ 7.19, H-12) และ คาร์บอนที่มี δ 55.65 (C-7) มีความสัมพันธ์กับ proton ที่มีค่า $J = 8.3$ Hz (δ 7.30, H-9) configuration ของ ethylidene side chain ที่ตำแหน่ง C-19 หาโดย differential NOE technique ซึ่งพบความสัมพันธ์ของ H-19 \leftrightarrow H-21, H-15 \leftrightarrow H-18, H-14 α , H-16 \leftrightarrow H-15, H-14 β ดังนั้น configuration ของ ethylidene side chain จึงเป็น E (รูป 2-4)

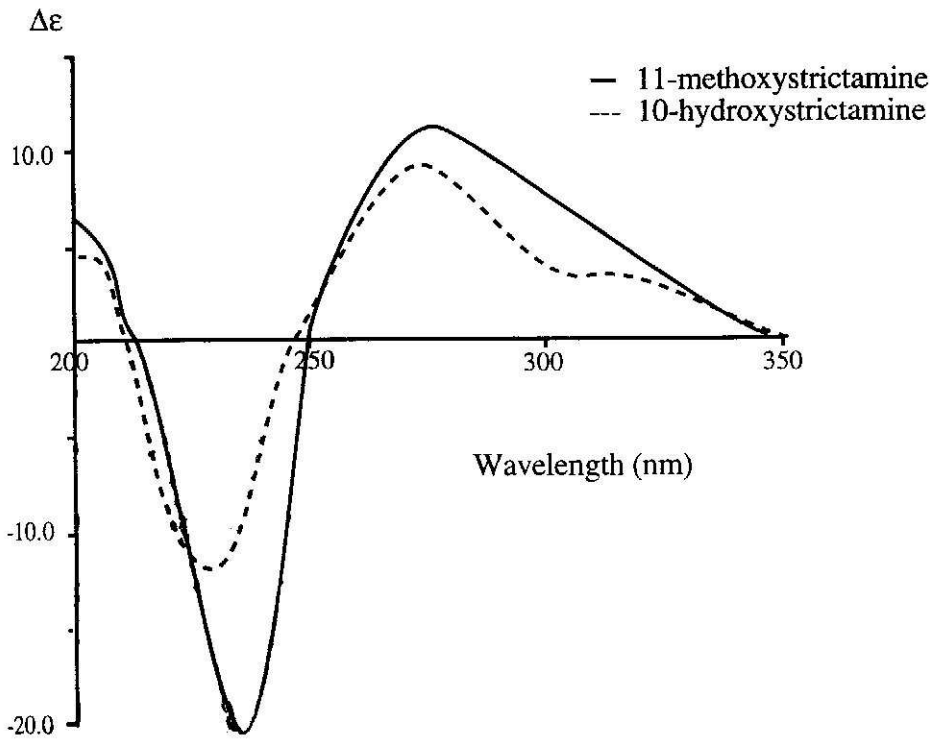
Fig. 2-4



- 6 $R_1 = H, R_2 = OMe$ 11-methoxystrictamine
 57 $R_1 = R_2 = H$ strictamine
 7 $R_1 = OH, R_2 = H$ 10-hydroxystrictamine

11-methoxystrictamine ได้ถูกเปลี่ยนไปเป็น 11-hydroxystrictamine โดยทำปฏิกิริยากับ ethanethiol และ aluminium chloride ใน dry dichloromethane และ 10-hydroxystrictamine ได้ถูกเปลี่ยนไปเป็น 10-methoxystrictamine โดยทำปฏิกิริยากับ diazomethane พบว่าสารที่เกิดจากปฏิกิริยาแรกไม่เหมือนกับ 10-hydroxystrictamine และสารที่เกิดจากปฏิกิริยาหลัง ไม่เหมือนกับ 11-methoxystrictamine ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่แยกได้ตัวนี้เป็น 11-methoxystrictamine CD spectrum ของสารตัวนี้แสดง Cotton effect เหมือนกับ monoterpenoid indole alkaloids ทั่ว ๆ ไป

Fig. 2-5 : CD Spectra of 11-Methoxystrictamine (6) and 10-Hydroxystrictamine (7)

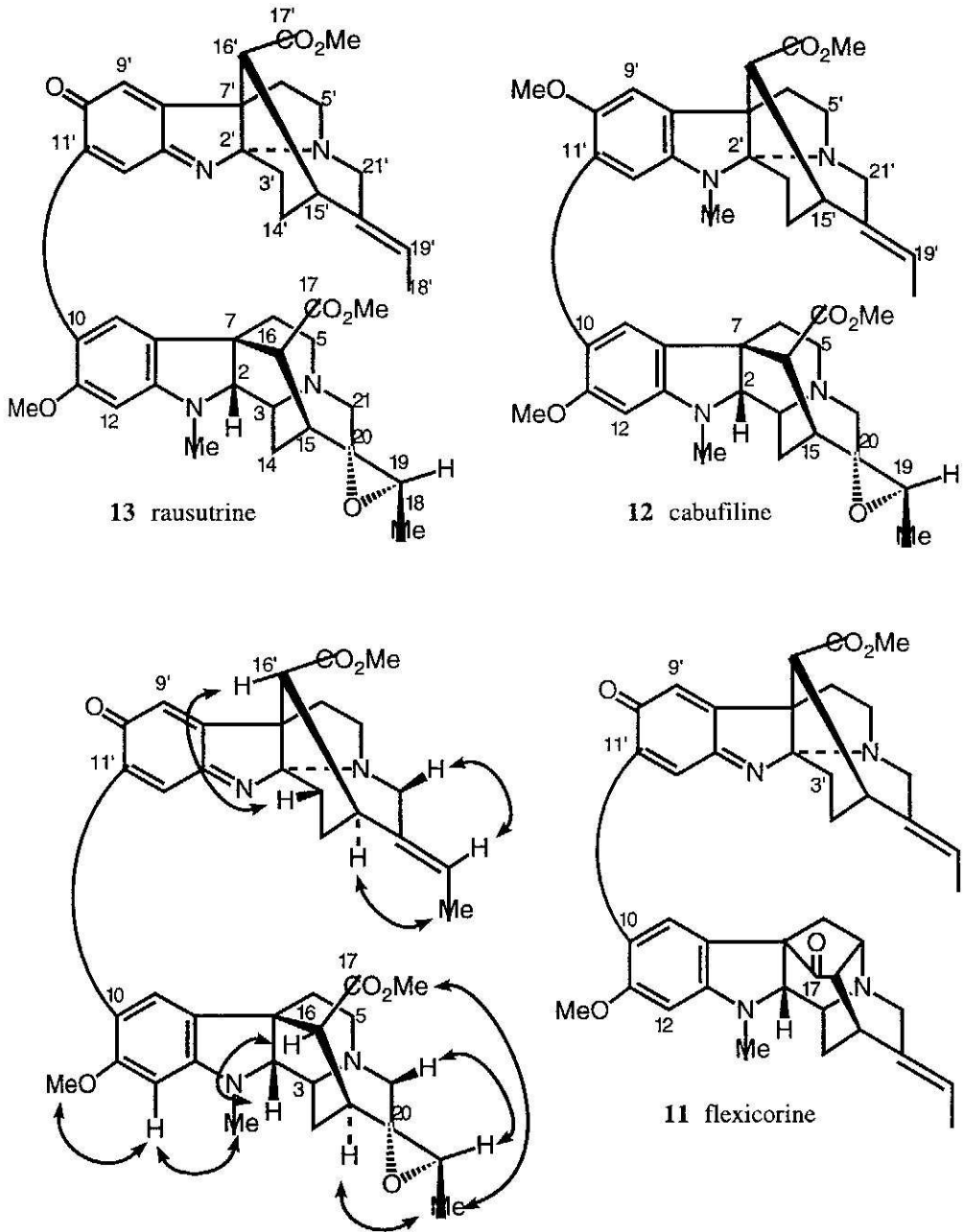


2.2.2 Rausutranine (13) 57)

แอลคาลอยด์ตัวนี้เป็นของแข็งสีแสดคล้ำ ดูกลิ่นแสง UV ที่ λ_{\max} nm (Log ϵ) 277.9 (4.23), 478.4 (3.44) $^1\text{H-NMR}$ spectrum แสดงถึงการมีจำนวนโปรตอนบน aromatic ring จำนวน 4 ตัว ที่แยกจากกัน methoxyl group 3 groups, NMe 1 group, ethylidene side chain 1 group, C-Me 1 group ภายใต้ NaBH_4 reduction ใน methanol 13 เปลี่ยนไปเป็นสารที่ไม่มีสี เมื่อทิ้งไว้จะถูก oxidised กลับมาเป็นสารที่มีสีเหมือนเดิม ซึ่งลักษณะพิเศษแบบนี้เป็นลักษณะของ iminoquinone-type alkaloid ที่มีกลุ่มที่มี $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C-N}$ อยู่ 18,19) ซึ่งคาร์บอนที่อยู่ระหว่างไนโตรเจน 2 ตัวจะมี chemical shift ใน $^{13}\text{C-NMR}$ - 104.0 ppm EI-MS spectrum ของ 13 แสดง peak ที่เป็น $(\text{M}+2)^+$ ที่ m/z - 722 (16%) $\text{M}+2$ ion เกิดจาก *in situ* hydrogenation ของกลุ่ม iminoquinone ในโมเลกุล ซึ่งพบใน spectrum ของ flexicorine (11) 18) และ vincarubine 29) เช่นเดียวกัน HR-FABMS ของ 13 แสดง ion $(\text{M}+2\text{H}+\text{H})^+$ ที่ m/z 723.3751 (100%) ซึ่งมีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_4\text{O}_7$ แสดงว่าสารตัว นี้มีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_7$ จากข้อมูลเหล่านี้แสดงว่าสารตัวนี้เป็น dimeric indole alkaloid ที่มีสูตรโครงสร้างส่วนหนึ่งเป็น iminoquinone moiety

คล้ายคลึงกับ flexicorine (11) ในส่วนที่เป็น non-iminoquinone unit แสดง aromatic methoxyl 1 กลุ่ม carbomethoxyl 1 กลุ่ม indoline NMe 1 group, CH-Me 1 group (δ 3.04, 1H, q, $J = 5.9$ Hz, δ 1.26, 3H, d, $J = 5.9$ Hz) ข้อมูลเหล่านี้แสดงถึงส่วนที่เป็น non-iminoquinone unit เป็น akuamilane-type ชนิดเดียวกับที่พบใน carbufiline (12) 21,30) ซึ่งแยกได้จากใบของต้นเบ็ดเตล็ดจากการวิจัยนี้เช่นเดียวกัน โปรตอนและคาร์บอนแต่ละตัวได้ถูก assigned โดยอาศัย spectrum ของ HH-COSY, PHSQC และ HMBC การเชื่อมต่อกันระหว่าง C-10 ของ akuamilane unit กับ C-11 ของ iminoquinone unit ถูกสนับสนุนโดยข้อมูลของ HMBC ซึ่งพบความสัมพันธ์ของ C-10 \leftrightarrow H-12', C-11' \leftrightarrow H-9 ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จาก PROESY ที่พบความสัมพันธ์ของ H-12 ที่อยู่บน aromatic ring กับ NMe และ Ar-OMe stereochemistry ของ C-16, C-16' และ C-19 หาโดย PROESY spectrum ซึ่งพบความสัมพันธ์ของ H-18 \leftrightarrow H-15, COOMe, H-19 \leftrightarrow H-21 β และจาก Drieding model analysis configuration ของ epoxide moiety จึงถูก assumed ให้เป็น 19*R*, 20*R* ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสารตัวนี้จึงเป็นดังรูปข้างล่างนี้

Fig. 2-6



selected NOE data of rausutrine (13)

stereochemistry ของ epoxide moiety ของ carbufiline ยังไม่ได้รายงานไว้ 21) โดยอาศัย PROESY experiment ของสารตัวนี้ในการวิจัยพบว่า configuration ที่ C-19 และ C-20 เป็นเช่นเดียวกับ rausutrine คือ 19*R* และ 20*R*

Table 2-2 : ^{13}C -NMR Data for flexicorine (**11**), cabufiline (**12**), rausutrine (**13**) and rausutranine (**14**)

Carbon	11 a	12 b	13 c	14 c
2	79.77	78.51	79.24	78.67
3	51.11 ^d	46.42	47.08	46.00
5	54.36	49.36	50.11	50.40
6	35.63	33.51	33.29	33.94
7	59.11	41.86	42.53	40.28
8	122.08	131.46	131.79	133.59
9	125.49	123.86	123.92	122.44
10	116.80	118.02	115.03	115.79
11	159.88	156.22	157.59	157.30
12	95.78	94.92	94.18	94.82
13	157.82	153.88	155.72	155.31
14	32.23	32.61	33.65	30.17
15	29.55	39.08	39.27	32.22
16	51.32	53.03	53.88	48.44
17	214.52	173.13	173.20	177.04
18	12.99	15.55	15.70	17.25
19	117.52	64.31	65.69	68.83
20	137.80	65.6	65.91	90.64
21	56.05	55.15	55.78	53.82
COOMe	-	51.20	51.55	-
ArOMe	56.39	55.59	55.89	56.10
NMe	33.58	34.13	33.58	34.19
2'	105.00	97.26	103.95	104.01
3'	28.67	19.88	27.75	27.73
5'	54.40	54.52	53.80	53.79
6'	42.06	40.90	40.93	40.93
7'	58.10	56.82	56.75	56.79
8'	159.88	136.10	157.97	158.08
9'	124.86	110.03	123.29	123.25
10'	188.74	148.89	187.35	187.14
11'	146.74	127.19	144.91	145.01
12'	166.34	108.20	130.61	131.21
13'	157.82	142.93	164.51	164.44
14'	27.31	25.46	26.73	26.72
15'	36.92	34.13	35.73	35.72
16'	51.10 ^d	50.31	50.30	50.31
17'	174.19	173.36	172.73	172.74
18'	14.15	13.33	13.72	13.75
19'	124.63	121.09	122.94	122.94
20'	140.16	139.66	139.30	139.33
21'	59.88	57.58	59.15	59.11
COOMe'	52.40	51.51	51.89	51.87
ArOMe'	-	56.57	-	-
NMe'	-	27.57	-	-

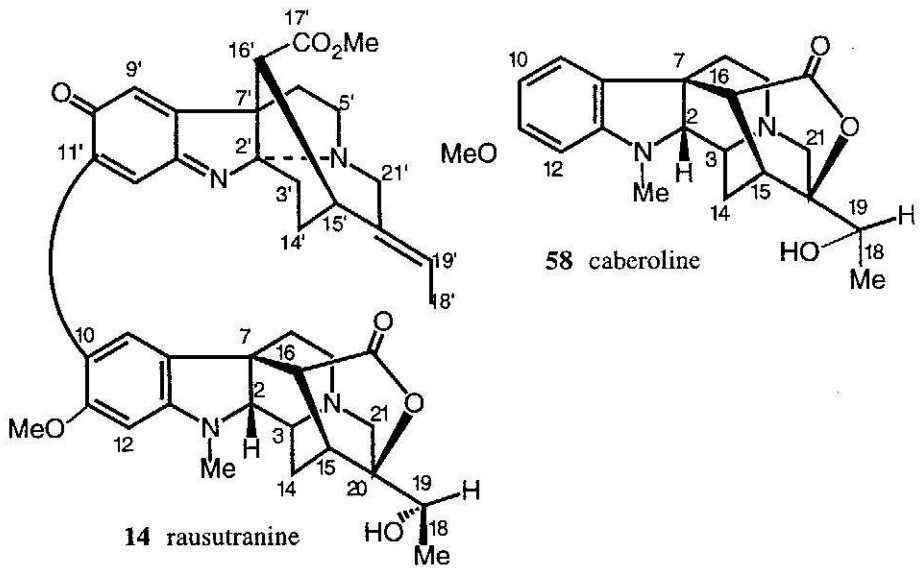
Chemical shifts in ppm downfield from TMS

a) in CD_3OD , b) in DMSO-d_6 , c) in CDCl_3 , d) These signals may be interchangeable

2.2.3 Rausutranine (14) 57)

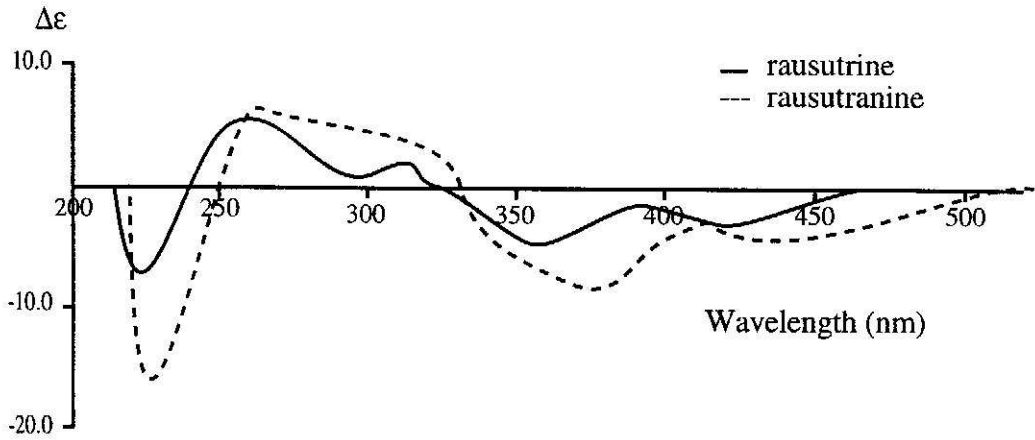
แอลคาลอยด์ตัวนี้เป็นสารสีแดง มี $^1\text{H-NMR}$ spectrum คล้ายคลึงกับ rausutrine มาก เพียงแต่มีกลุ่ม methoxyl น้อยกว่า 1 กลุ่ม ซึ่งถูกยืนยันโดย EI-MS ที่แสดง $(\text{M}+2)^+$ ที่ peak m/z 708 (16%) และ HR-FABMS ให้ molecular peak $(\text{M}+2\text{H}+\text{H})^+$ ที่ m/z 709.3170 (100%) ซึ่งแสดง molecular formula คือ $\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{O}_7$ และ $\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_7\text{K}$ ตามลำดับ ดังนั้นสารตัวนี้จึงมี molecular formula เป็น $\text{C}_{41}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_7$ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum คล้ายกับ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ rausutrine มาก ซึ่งพบ ester carbonyl 2 กลุ่มที่ δ 177.04 และ 172.74 ppm. จากข้อมูลเหล่านี้ทำให้คิดถึงว่าส่วนที่เป็น akuamilane unit น่าจะเป็นสูตรโครงสร้างของ carberoline (58)^{21,30} ซึ่งกลุ่มที่เป็น carbomethoxyl ที่ตำแหน่ง C-17 รวมตัวกับ C-20 ที่เป็น epoxide เกิดเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมขึ้นมาใหม่ เป็น 5-membered lactone ring การเชื่อมต่อกันระหว่างตำแหน่ง C-10 ของ akuamilane unit กับ C-11' ของ iminoquinone unit ก็สามารถหาโดยอาศัยข้อมูลทางด้าน HMBC และ PROESY เช่นเดียวกับ rausutrine และโดยชีวสังเคราะห์ สารตัวนี้น่าจะเป็นอนุพันธ์ของ rausutrine ดังนั้น configuration ที่ตำแหน่ง C-19 และ C-20 จึงควรเป็น R และ S ตามลำดับ

Fig. 2- 7



CD spectra ของทั้ง rausutrine และ rausutranine คล้ายคลึงกันมาก จึงพอกกล่าวได้ว่าสารทั้ง 2 ตัวมี absolute configuration ที่เหมือนกัน

Fig. 2- 8: CD Spectra of Rausutrine (13) and Rausutranine (14)

2.2.3 Full assignment of ^{13}C -NMR of flexicorine (11) and cabufiline (12)

flexicorine และ cabufiline ถูกแยกออกจากต้น *Rauvolfia reflexa* ¹⁸⁾ และ *Cabucala caudata* ²¹⁾ ตามลำดับ การ assigned ใน ^{13}C -NMR ของสารทั้งสองตัวยังไม่สมบูรณ์ เช่นการ assigned Chemical shifts ของตำแหน่ง C-3, C-5, C-17, C-14' ใน flexicorine เป็นต้น จากการวิจัยนี้ เนื่องจากสามารถแยกสารทั้งสองชนิดจากใบของต้นเบ็ดเล็ก การ assigned ของ carbon แต่ละตัวจึงอาศัย ข้อมูลทางด้าน HH-COSY, PROESY, PHSQC และ HMBC พบว่า chemical shifts ของ carbons ที่ต่างไปจากที่เคยรายงานไว้คือ C-16, C-17, C-3', C-6', C-8' และ C-11' ใน flexicorine และ C-3, C-5, C-16, C-19, C-21, C-3', และ C-6', ใน cabufiline

Table 2-3 : ^{13}C -NMR Data for flexicorine (11) and cabufiline (12)

Carbon	11 ^{1a}	11 ^{2a}	12 ^{1b}	12 ^{2c}
2	79.2	79.77	80.2	78.51
3	50.8d	51.11 ^d	54.2	46.42
5	54.0d	54.36	55.4	49.36
6	35.2	35.63	34.9	33.51
7	58.6	59.11	43.0	41.86
8	121.5	122.08	132.6	131.46
9	125.0	125.49	121.9	123.86
10	116.3	116.80	120.0	118.02
11	159.3	159.88	157.6	156.22
12	95.3	95.78	95.4	94.92
13	157.2	157.82	154.7	153.88
14	31.8	32.23	34.3	32.61
15	29.2	29.55	39.9	39.08

16	213.7	51.32	47.6	53.03
17	50.8^d	214.52	173.6	173.13
18	12.7	12.99	16.1	15.55
19	117.0	117.52	65.4	64.31
20	137.1	137.80	66.1	65.61
21	55.6	56.05	55.5	55.15
<u>COOMe</u>	-	-	51.4	51.20
<u>ArOMe</u>	55.7	56.39	55.8	55.49
<u>NMe</u>	33.8	34.20	34.2	34.13
2'	104.5	105.00	97.9	97.26
3'	41.6	28.67	41.7	19.88
5'	54.0	54.40	56.3	54.52
6'	26.9^d	42.06	20.6	40.90
7'	57.7	58.10	57.8	56.82
8'	146.1	159.88	137.1	136.10
9'	124.3	124.86	109.2	110.03
10'	188.0	188.74	150.4	148.89
11'	159.3	146.74	128.8	127.19
12'	130.8	131.35	111.3	108.20
13'	165.7	166.34	144.0	142.93
14'	28.3^d	27.31	26.6	25.46
15'	36.5	36.92	34.2	34.13
16'	50.7	51.10 ^d	51.2	50.31
17'	173.5	174.19	174.0	173.36
18'	13.8	14.15	13.7	13.33
19'	124.1	124.63	125.0	121.09
20'	139.6	140.16	140.3	139.66
21'	59.2	59.88	58.6	57.58
<u>COOMe'</u>	52.0	52.20	51.0	51.51
<u>ArOMe'</u>	-	-	57.3	56.57
<u>NMe'</u>	-	-	27.7	27.57

Chemical shifts in ppm downfield from TMS

1) previously reported, 2) our assignments a) in CD₃OD, b) in pyridine-d₅, c) in DMSO-d₆, d) These signal may be interchangeable within the same column

3. Chemistry and Structure Elucidation of the Alkaloids from *Hunteria zeylanica* (Retz) Gardn. ex Thw.

3.1 Chemistry of the Alkaloids

ชื่อและสูตรโครงสร้างของอินโดลแอลคาลอยด์ที่มีรายงาน 5,6,7) และจากการทำวิจัย

ที่แยกได้จาก มุกขาวได้รวบรวมไว้ดังนี้

โบ : 3-epi-dihydrocorymine (20), 3-epi-dihydrocorymine-3-acetate (18), 3-epi-dihydrocorymine 17-acetate (19), norisocorymine (35), corymine (23), picralinal (27), picrinine (28), lanceomigine (10), geisoschizol (25) 25)

: isocorymine (34), vobasine (31), eburnamenine (49) 6)

: corymine (23), deformylcoryzeylamine (38),* coryzeylamine (37),* N_a -demethylcorymine (22),* N_a -demethyldeformylcorymine (21),* pleiocarpamine (33), tubotaiwine (39), 17S 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66), 17R 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67), hunteriatryptamine (68),* deformylcorymine (65), fluorocarpamine (69) and N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70)* (our research)

* ___ new alkaloids

เปลือกต้น : gentianine (36), kopsinine (40), pleiocarpamine (33), tubotaiwine (39), eburnamine (42), norpleiomutine (55), pleiomutinine (53), 19'-epi-pleiomutinine (54), 10-hydroxy-16-epi-affinine (32), yohimbol (29) 7)

: isoeburnamine (45), O-ethyleburnamine (44), pleiocarpamine (33), eburnamine (42), O-methyleburnamine (43), O-methylisoeburnamine (46), dihydrocorynantheol (26), hydroxy-17-

decarbomethoxy-16-dihydroepiajmalicine (56), yohimbol (29), epiyohimbol (30), tuboxenine (41) 6)

: (+)-eburnamonine (48), (+)-eburnamenine (49), (+)-isoeburnamine (45), (-)-eburnamine (42), pleiocarpamine (33), tubotaiwine (39), pleiomutinine (53), yohimbol (29), strictosidinic acid (50), hunterioside (51),* hunterioside B (52) * [our research]

* ___ new alkaloids

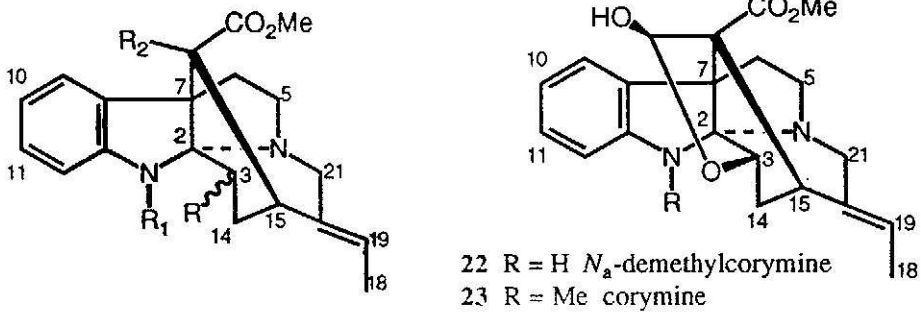
known alkaloids ที่แยกได้จากการวิจัยนี้หาสูตรโครงสร้างโดยการ เปรียบเทียบ spectroscopic data ที่เคยรายงานไว้ known alkaloids ที่พบได้แก่

ไม : corymine (23), 31, 32, 33) pleiocarpamine, (33) 37) tubotaiwine (39), 38, 39, 40) (17*S*)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66), 56) (17*R*)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67), 56) deformylcorymine (65), 31) fluorocarpamine (69), 30, 55) lanceomigine (10), 19, 20)

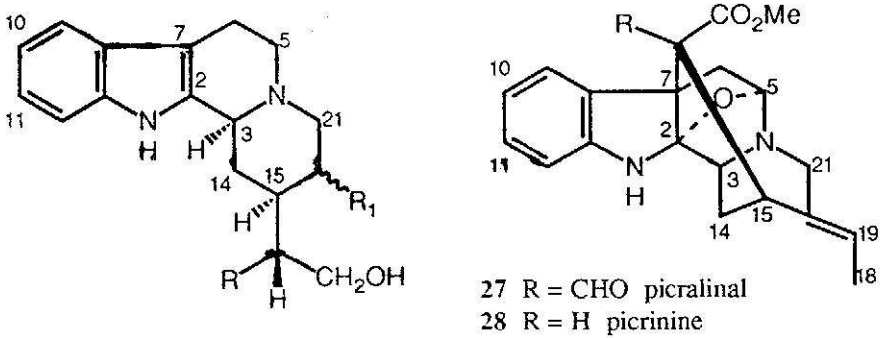
เปลือกต้น : (+)-eburnamonine (48), 34, 35, 36) (+)-eburnamenine (49), 34, 36) (+)-isoeburnamine (45), 34, 36) (-)-eburnamine (42), 34) pleiocarpamine (33), 37) tubotaiwine (39), 38, 39, 40) pleiomutinine (53), 41, 42, 43) yohimbol (29), 44, 45) strictosidinic acid (50). 46-52)

สูตรโครงสร้างของแอลคาลอยด์ต่าง ๆ ได้รวบรวมไว้ดังนี้

Fig. 3-1



- 18 R = α -OAc, R₁ = Me, R₂ = CH₂OH 3-*epi*-dihydrocorymine 3-acetate
19 R = α -OH, R₁ = Me, R₂ = CH₂OAc 3-*epi*-dihydrocorymine 17-acetate
20 R = α -OH, R₁ = Me, R₂ = CH₂OH 3-*epi*-dihydrocorymine
21 R = β -OH, R₁ = R₂ = H *N*_α-demethyldeformylcorymine
65 R = β -OH, R₁ = Me, R₂ = H deformylcorymine



- 24 R = CO₂Me, R₁ = =CH-Me isositsirikine
25 R = H, R₁ = =CH-Me geissoschizol
26 R = H, R₁ = α -CH₂-Me dihydrocorynantheol

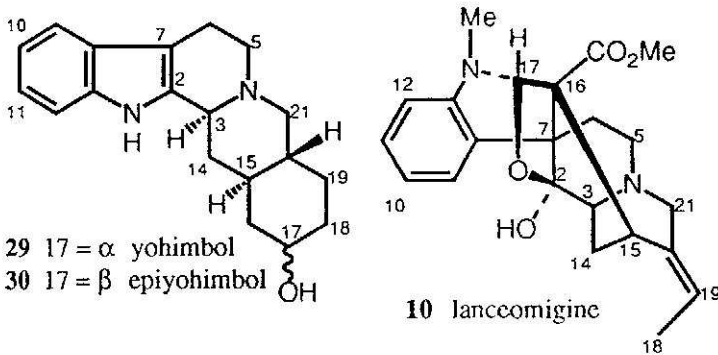
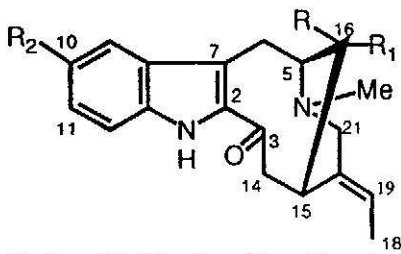
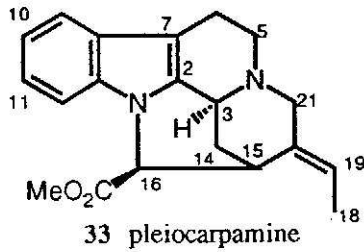


Fig. 3-2

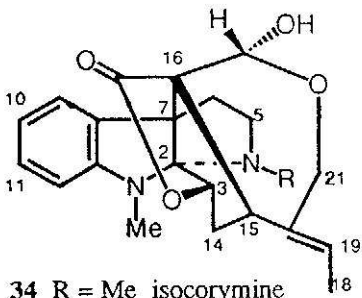


31 R = CO₂Me, R₁ = R₂ = H vobasine

32 R = H, R₁ = CH₂OH, R₂ = OH 10-hydroxy-16-epi-affinine

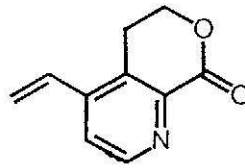


33 pleiocarpamine

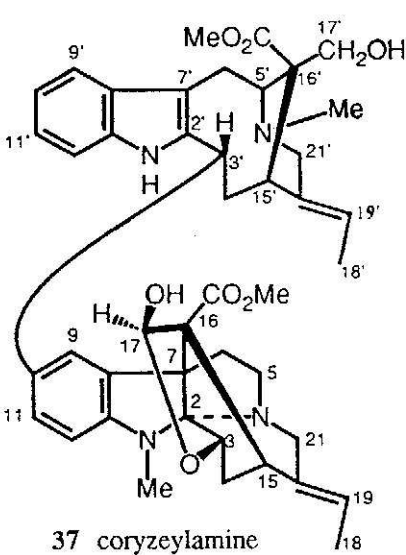


34 R = Me isocorymine

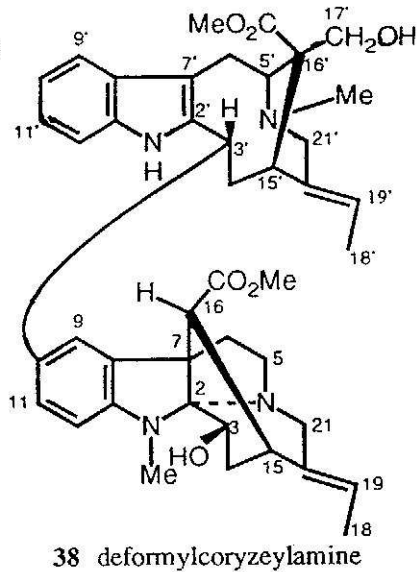
35 R = H norisocorymine



36 gentianine



37 coryzeylamine



38 deformylcoryzeylamine

Fig. 3-3

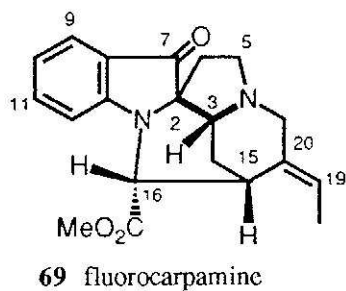
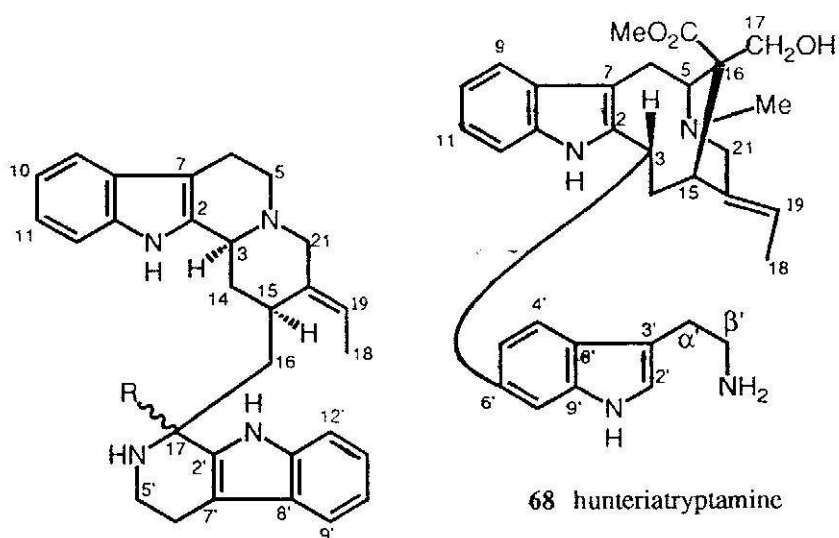
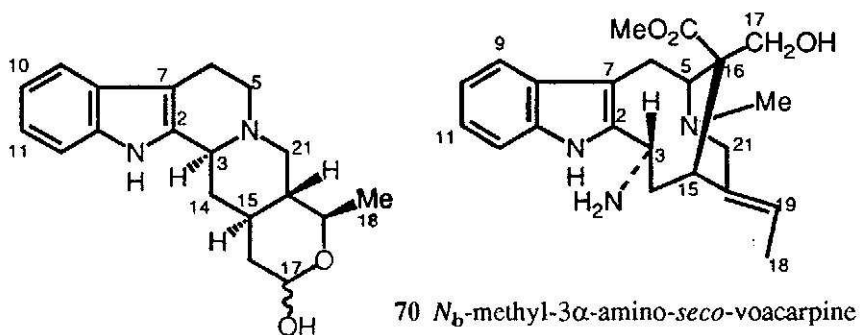
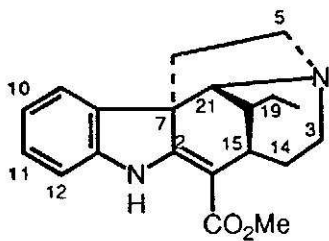
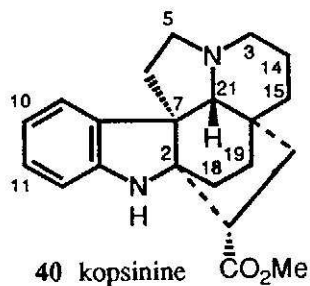
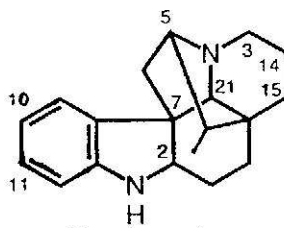
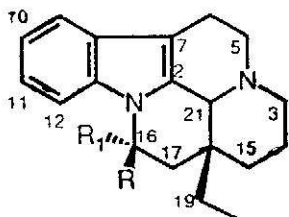


Fig. 3-4



39 tubotaiwine

40 kopsinine CO_2Me 

41 tuboxenine

- 42 R = H, R₁ = OH (-)-eburnamine
 43 R = H, R₁ = OMe O-methyleburnamine
 44 R = H, R₁ = OEt O-ethyleburnamine
 45 R = OH, R₁ = H (+)-isoeburnamine
 46 R = OMe, R₁ = H O-methylisoeburnamine
 47 R = OEt, R₁ = H O-ethylisoeburnamine
 48 R & R₁ = O (+)-eburnamonine
 49 R & R₁ = H (+)-eburnamenine

Fig. 3-5

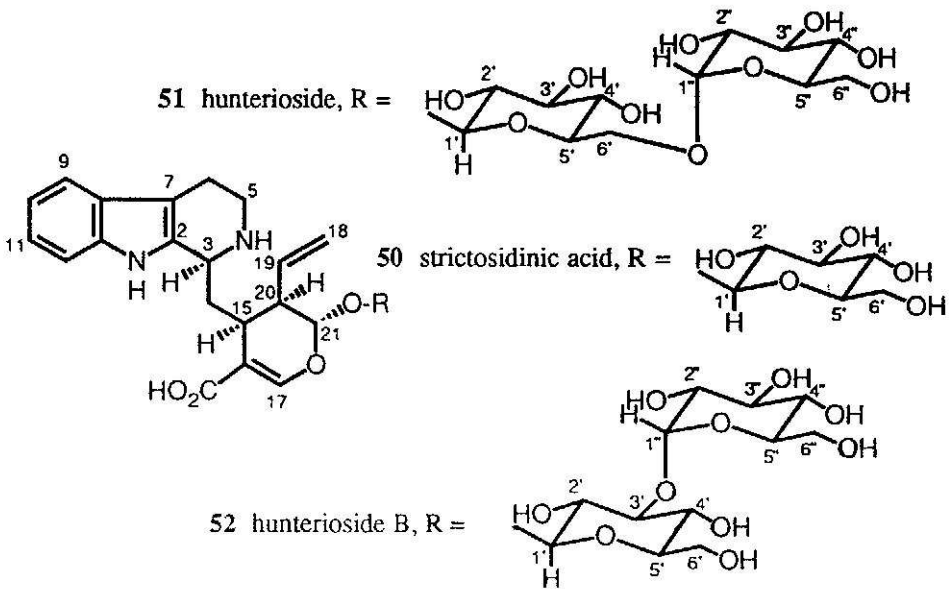
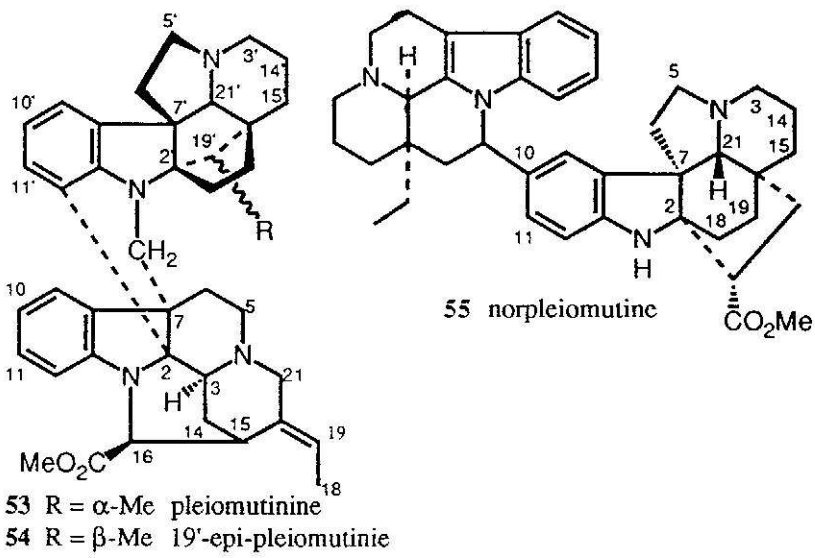


Fig. 3-6

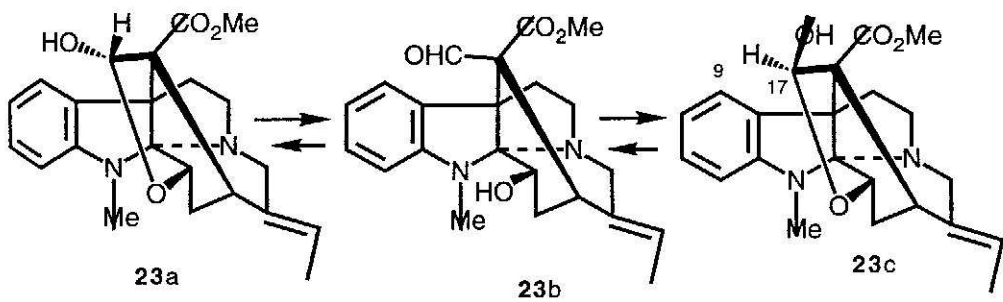


3.2 Structure elucidation of new alkaloids from the leaves

3.2.1 Coryzeylamine (37) 58)

แอลคาลอยด์ตัวนี้ถูกแยกในรูปของของแข็ง อัสัฐาน $[\alpha]_D^{25} -24.0^\circ$ (c = 0.25, MeOH) มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{44}H_{52}N_4O_7$ ซึ่งได้จากการวัดด้วย HR-FABMS (calcd. 749.3914, found 749.3927 (M+H)⁺ เช่นเดียวกับ UV spectrum ที่ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ λ_{max} nm (Log ϵ) 207 (4.69), 263 (4.27), 287 (4.05), 295 (3.98) และ 320 (3.55) จากการดูดกลืนแสงของของ UV แสดงถึงการเป็น dimeric indole alkaloid ที่ประกอบด้วย indole และ indoline chromophores ¹H-NMR ใน $CDCl_3$ เป็น complicated charge แต่เมื่อนำมาวัดใน $DMSO-d_6$ และ $pyridine-d_5$ ให้ spectrum ที่ไม่ซับซ้อนมากขึ้น ซึ่งลักษณะแบบนี้คล้ายคลึงกับลักษณะของ corymine (23) 32,33) ซึ่งเป็นสารหลัก ที่แยกได้จากใบที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก corymine มี hemiacetal function เมื่ออยู่ในสารละลาย $CDCl_3$ มีการ equilibrate ของ hemiacetal forms 2 forms คือ 23a และ 23c โดยอัตราส่วนระหว่าง 23a: 23b : 23c = 3:1:6

Fig. 3-7



ใน $DMSO-d_6$ หรือ $pyridine-d_5$ corymine จะอยู่ในรูปของ 23c ซึ่งยืนยัน โดย NOE ระหว่าง H-9 และ H-17 เป็นที่ค่อนข้างแน่นอนว่า corymine เป็นส่วนประกอบส่วนหนึ่งของสารตัวนี้ ทั้งนี้เนื่องจากใน ¹³C-NMR สารตัวนี้ให้ signals เกือบจะซ้อนทับกับ signals ของ corymine (Table 3-1)

เมื่อ 13 มีส่วนประกอบส่วนหนึ่งเป็น corymine ส่วนที่เป็น non-corymine unit จะต้อง มี indole nucleus ในสูตรโครงสร้างของมัน และมีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{22}H_{27}N_2O_3$ จาก ¹H-NMR spectrum พบว่าส่วนที่เป็น non-corymine part มี 4 aromatic protons, NMe group, COOMe group และ ethylidene side chain นอกจากนี้ใน HH COSY พบว่ามี

isolated methylene group 2 groups คือ 2H-17' และ 2H-21', CH-CH₂ และ CH-CH₂-CH functions อยู่ใน ¹³C-NMR ประกอบด้วย quaternary carbon 1 ตัว (C-16'), methine carbon 3 ตัว (C-3', 5' และ 15') methylene carbon 4 ตัว (C-16', 14', 17' และ 21') และ methyl carbon 3 ตัว (C-18', NMe' และ OMe') ในส่วนที่เป็น aromatic carbon ของ indole nucleus, ethylidene และ carbonyl group มีทั้งหมด 11 ตัว

ซึ่งจากข้อมูลทั้งหมดนี้พอจะกล่าวได้ว่า ส่วนที่เป็น non-corymine unit น่าจะมีสูตรโครงสร้างเป็นแบบ sarpagine-type โดยที่ stereochemistry ของ C-16' เป็น S เนื่องจาก chemical shift ของ methyl group = 2.48 ppm แสดงว่าเป็นผลมาจาก anisotropic effect ของ indole ring การเชื่อมต่อระหว่าง corymine unit และ sarpagine-type unit เป็นแบบ C-10 → C-3' เนื่องจากใน ¹H-NMR spectrum การ coupling ของ aromatic protons ใน corymine unit มีลักษณะเป็น siglet 1 ตัว และ ortho coupling proton 2 ตัว และใน ¹³C-NMR C-10 เลื่อนไปยัง lower field ประมาณ 20 ppm เมื่อเทียบกับ ค่า δ ที่ C-10 ของ corymine นอกจากนี้ใน HMBC spectrum ยังพบความสัมพันธ์ ของ C-3' → H-11

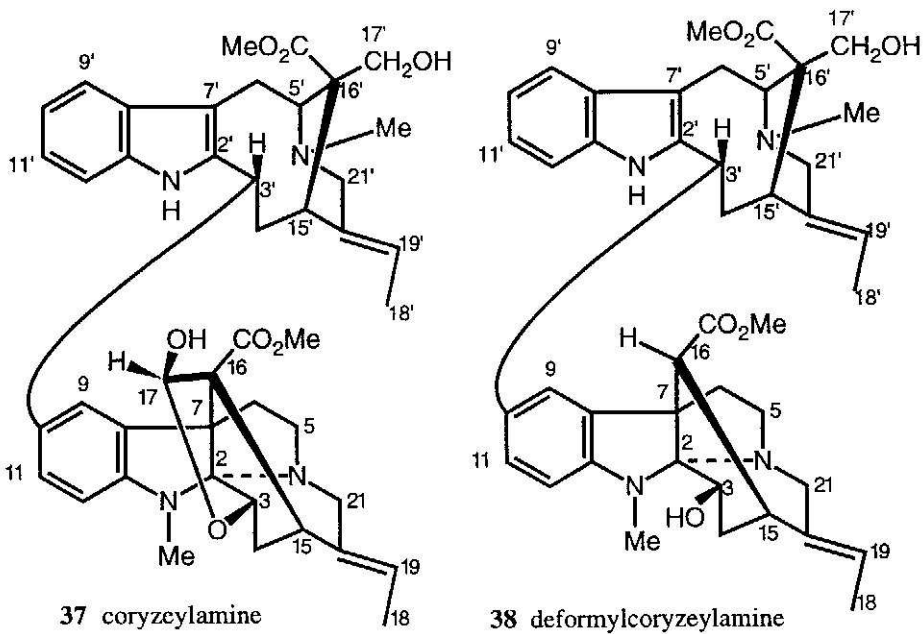
Table 3-1 : ^{13}C -NMR Data for Corymine (23), Coryzeylamine (37) and Deformylcoryzeylamine (38) (Fig. 3-2,).

Carbon	23 ^a	23 ^b	37 ^a	37 ^b	38 ^b
2	96.31	97.31	96.39	97.47	98.63
3	68.52	70.10	68.53	70.12	65.90
5	56.75	57.71	56.69	57.64	55.61
6	39.00	39.88	39.09	39.89	43.85
7	61.87	63.05	61.94	63.15	57.03
8	134.00	135.08	134.29	c	139.34
9	124.01	125.10	123.19	124.74	122.69
10	114.63	115.69	133.34	134.62	135.08
11	127.24	128.07	126.41	127.41	127.00
12	102.85	103.66	102.25	103.23	103.57
13	152.09	153.07	150.49	151.59	150.35
14	29.21	30.41	29.16	30.35	39.81
15	32.75	34.07	33.01	34.22	35.45
16	51.03	52.32	51.04	52.41	49.13
17	94.32	96.02	94.08	95.89	-
18	13.76	14.24	13.71	14.31	13.76
19	120.25	121.15	120.24	121.20	121.93
20	141.18	141.95	141.12	141.80	139.93
21	57.41	58.73	57.40	58.69	58.25
CO	172.63	173.81	172.35	173.34	173.90
OMe	51.73	51.72	51.26	51.46	51.24
NMe	27.10	27.41	27.25	27.61	27.01
2'	-	-	138.76	140.20	140.50
3'	-	-	44.16	45.59	45.76
5'	-	-	60.42	61.47	61.53
6'	-	-	16.67	17.97	17.97
7'	-	-	107.77	109.64	109.52
8'	-	-	129.65	131.09	131.10
9'	-	-	117.15	118.02	118.03
10'	-	-	117.50	118.56	118.43
11'	-	-	120.34	121.33	121.19
12'	-	-	109.78	110.47	110.44
13'	-	-	136.22	137.65	137.67
14'	-	-	c	40.35	40.36
15'	-	-	34.45	35.71	35.74
16'	-	-	52.27	53.70	53.71
17'	-	-	68.53	69.98	70.02
18'	-	-	11.88	12.20	12.12
19'	-	-	118.14	119.05	118.92
20'	-	-	137.68	138.50	138.58
21'	-	-	51.38	52.41	52.37
CO'	-	-	171.76	173.42	173.39
OMe'	-	-	48.81	49.55	49.55
NMe'	-	-	41.99	42.40	42.37

a) In DMSO-d₆, b) In pyridine-d₅, c) The corresponding signals are concealed by the solvent peak.

ใน PROESY spectrum พบความสัมพันธ์ระหว่าง H-3' กับ H-11 และจาก Drieding model analysis พบว่า stereochemistry ของ C-3' ควรเป็น *R* (C3'- β H) เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยง steric interference ที่สูงจาก corymine unit ในกรณีที่เป็น *S* (C3'- α H) ข้อสรุปอันนี้ได้รับการยืนยันจากค่า *J* ของ H-3' ซึ่งแสดง ลักษณะเป็น broad doublet *J* - 11.9 Hz. stereochemistry ที่ C-17 ของ hemiacetal function เป็น *R* ซึ่งยืนยันโดย NOE experiment ที่พบความสัมพันธ์ระหว่าง H-9 กับ H-17 เช่นเดียวกับที่พบใน corymine configuration ของ ethylidene side chain ที่ C-19 และ C-19' ต่างก็เป็น *E* ทั้งคู่ ซึ่งยืนยันโดยข้อมูลของ NOE spectrum ดังนั้น coryzeylamine จึงมีสูตรโครงสร้างดังนี้

Fig. 3- 8



3.2.2 Deformylcoryzeylamine (38) 58)

แอลคาลอยด์ตัวนี้ถูกแยกออกมาในรูปของของแข็ง อัดฐานมี UV spectrum คล้ายกับ coryzeylamine แสดงถึงการเป็น dimeric indole alkaloid สูตรโมเลกุล $C_{43}H_{52}N_4O_6$ ที่ได้จาก HR-FABMS มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า coryzeylamine โดย CO fragment 1H และ ^{13}C -NMR ของสารตัวนี้ คล้ายคลึง กับ coryzeylamine มาก และบ่งบอกถึงการมีส่วนประกอบเป็น corymine และ sarpagine units เช่นเดียวกับ coryzeylamine เพียงแต่ไม่มี signal ของ H-17 (δ 5.87) และ C-17 (δ 95.89) ดังนั้นสารตัวนี้จึงน่าจะเป็น

deformyl derivative ของ coryzeylamine จากที่มีรายงานของการเปลี่ยน corymine เป็น deformylcorymine ในสารละลายต่าง 31) coryzeylamine จึงถูกนำมาทำปฏิกิริยากับ 10% aq. KOH ใน dioxane ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 80 ° C เป็นเวลา 15 นาที ให้ deformylcoryzeylamine 42 % yield ซึ่งสารที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นสารตัวเดียวกับ deformylcoryzeylamine ที่แยกได้จากธรรมชาติ ไม่ว่าจะเป็น $[\alpha]_D$, UV, MS และ $^1\text{H-NMR}$ stereochemistry ตำแหน่งที่ C-16 เป็น *R* ซึ่งหาโดยอาศัย NOE experiment ที่พบความสัมพันธ์ระหว่าง H-18 กับ OMe group สูตรโครงสร้างของสารตัวนี้จึงแสดงไว้ดังรูป Fig 3-8

coryzeylamine และ deformylcoryzeylamine เป็นตัวอย่างแรกของ dimeric indole alkaloids ที่ประกอบด้วย sarpagine-type และ echitamine-type

3.2.3 N_A -Demethylcorymine (22) 59)

แอลคาลอยด์ตัวนี้ถูกแยกออกมาในรูปของของแข็ง อัสัฐาน $[\alpha]_D^{28} +12^\circ$ (c - 1.25, CHCl_3) และมีการดูดกลืนแสง UV (MeOH) λ_{max} ที่ 205.0, 241.6 และ 297.8 nm ซึ่งคล้ายกับการดูดกลืนแสง UV ของ corymine มาก แสดงถึงการมี indoline chromophore สูตรโมเลกุล $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ ได้จาก HR-MS (found 368.1743, required 368.1736) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า corymine CH_2 fragment $^1\text{H-NMR}$ ของสารตัวนี้ใน DMSO-d_6 มีลักษณะคล้ายกับ corymine มากกล่าวคือ ประกอบด้วย aromatic adjacent protons 4 ตัว proton ที่มีลักษณะ doublet ด้วย J value ค่า 3 ตัว คือที่ δ 6.64 (δ , J - 4.6 Hz), 4.94 (δ , J - 4.6 Hz) และ 4.17 (δ , J - 4.2 Hz) ppm. carbonyl group 1 group ที่ δ 3.75 และ ethylidene side chain 1 group ยกเว้นการหายไปของ NMe signal โปรตอนที่มีค่า J value ค่า จำนวน 3 ตัว ที่ δ 6.64, 4.94 และ 4.17 ppm เป็น proton ที่มีลักษณะเหมือน OH-17, H-17, และ H-3 ของ corymine โปรตอนและคาร์บอนทุกตัวถูก assigned โดยอาศัยข้อมูลจาก HH-COSY, PHSQC และ HMBC spectra $^{13}\text{C-NMR}$ ของสารตัวนี้มีลักษณะเกือบจะเหมือนที่พบใน corymine เพียงแต่ไม่ปรากฏ signal ของคาร์บอนที่ตำแหน่ง 17 และ chemical shifts ของบางคาร์บอนที่ต่างออกไปเล็กน้อย chemical shifts ของ C-3 และ C-12 ปรากฏใน lower field Δ - 5.22 และ 3.72 ppm ตามลำดับเมื่อเทียบกับ corymine ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการไม่มี γ -steric interaction ของกลุ่ม N-Me จากข้อมูลเหล่านี้สามารถสรุปได้ว่า สารตัวนี้เป็น N_A -demethylcorymine

configuration ที่ตำแหน่ง C-19 เป็น *E* ซึ่งสนับสนุนโดยข้อมูลจาก NOE experiment ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง H-19 กับ H-21, H-18 กับ OMe

Fig. 3-9

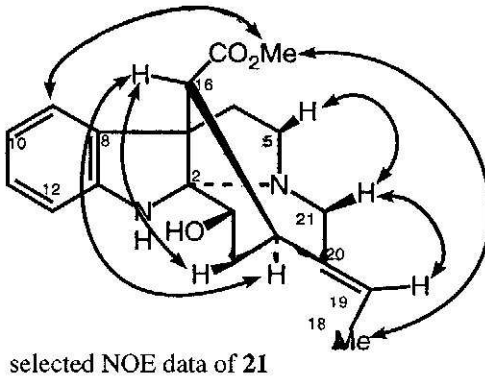
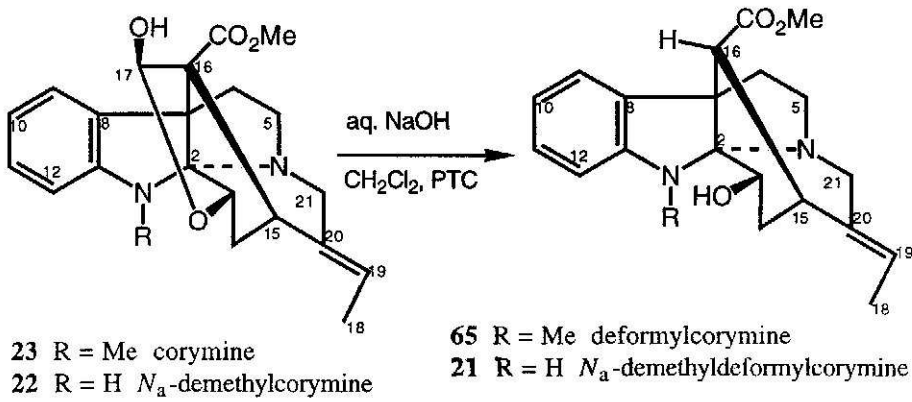


Table 3-2 : ^{13}C -NMR Data for Corymine (**23**), N_{α} -Demethylcorymine (**22**), Deformylcorymine (**65**) and N_{α} -Demethyldeformylcorymine (**21**).

No	23 a	22 a	65 b	21 b
2	96.31	93.52	97.04	94.62
3	68.52	73.74	66.76	67.95
5	56.75	56.43	55.13	54.49
6	39.00	38.82	43.08	42.62
7	61.87	62.21	56.59	57.26
8	134.00	134.13	137.83	138.27
9	124.01	124.72	122.53	123.33
10	114.63	115.64	116.93	119.19
11	127.24	126.91	127.75	127.79
12	102.85	106.57	103.42	108.91
13	152.09	152.48	149.45	147.84
14	29.01	29.46	37.22	37.19
15	32.75	32.80	34.99	35.11
16	51.73	50.95	48.21	48.08
17	94.32	94.25	-	-
18	13.76	13.68	13.44	13.54
19	120.25	119.98	122.80	124.45
20	141.18	141.24	138.70	137.00
21	57.41	57.33	57.88	57.36
COOMe	51.73	51.61	51.62	51.74
COOMe	172.63	172.67	173.66	173.40
NMe	27.10	-	26.40	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS, a) in DMSO- d_6 , b) in CDCl_3 .

3.2.4 N_{α} -Demethyldeformylcorymine (**21**) ⁵⁹⁾

สารตัวนี้มี UV spectrum คล้ายกับ N_{α} -demethylcorymine แสดงถึงการมี indole chromophore สูตรโมเลกุล $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ ที่ได้จาก HR-MS (found 340.1796, required 340.1785) บ่งถึงการมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า N_{α} -demethylcorymine โดย CO fragment ^1H - และ ^{13}C -NMR ของ **21** คล้ายคลึงกับ **22** มากยกเว้นการไม่มี H-17 (δ 4.94 ppm) และ C-17 (δ 94.25 ppm) signals ซึ่งหมายถึงการขาดหายไปของ hemiacetal function คาดว่า **21** ควรจะเป็น deformyl derivative ของ **22** เมื่อนำ **22** มาทำปฏิกิริยากับ 10% aq. NaOH ใน methylene chloride โดยใช้ tetra-*n*-butylammonium hydrogensulfate เป็นตัว catalyst ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าให้สาร **21** 61% yield ซึ่งสารที่ได้จากการสังเคราะห์และจากธรรมชาติเหมือนกันทุกประการเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับบน TLC, UV, MS และ ^1H -NMR spectra stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-16 และ C-19 (ethylidene side chain) หาโดยอาศัย NOE experiment

ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง H-15 กับ H-16, H-19 กับ H-21 จึงมีสูตรโครงสร้างเป็น N_a -demethyldeformylcorymine ตามรูปที่ Fig 3-9

ความเป็นไปได้ที่ demethylcorymine และ N_a -demethyldeformylcorymine เป็น artefact ที่เปลี่ยนมาจาก corymine และ N_a -demethylcorymine ไม่ควรจะมองข้าม ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอนการสกัด แอลคาลอยด์มีการใช้ strong ammonia water

3.2.5 N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70)

สารตัวนี้ถูกแยกออกมาในรูปของของแข็ง ไม่มีสี มีจุดหลอมเหลวที่ 154-155 °C ดูดกลืนแสง UV λ_{max} ที่ 229.5 และ 284.6 nm แสดงถึงการมี indolic chromophore สูตรโมเลกุล $C_{22}H_{29}N_3O_3$ ได้จาก HR-MS 1H -NMR spectrum แสดงถึงการมี aromatic adjacent protons, singlet methyl group 2 กลุ่ม ที่ δ 2.51 และ 2.38, singlet methylene 1 กลุ่ม ที่ δ 3.66 และ ethylidene side chain 1 กลุ่ม ลักษณะแบบนี้คล้ายคลึงกับส่วนที่เป็น *sarpagine*-type congener ของ *coryzeylamine* และ *deformylcoryzeylamine* มาก สูตรโมเลกุลของสารตัวนี้ประกอบด้วยไนโตรเจนอะตอมมากกว่า monoterpenoid indole alkaloids ทั่ว ๆ ไปหนึ่งอะตอม และไนโตรเจนอะตอมตัวนี้ควรจะอยู่ในรูป $-NH_2$ function ทั้งนี้เนื่องจากใน HR-MS spectrum แสดง molecular peak ที่ 383.2208 (required 383.2207) ซึ่งตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{22}H_{29}N_3O_3$ และ ion peak ถัดมาที่ 366.1942 (required 366.1942) ซึ่งตรงกับสูตรโมเลกุล $C_{22}H_{26}N_2O_3$ ซึ่งแสดงถึงการสูญเสีย NH_2 fragment และ $-NH_2$ function ควรเกาะที่ตำแหน่ง C-3 ของโมเลกุล ซึ่งได้จากการเปรียบเทียบค่า chemical shift ของ C-3 (δ 49.00 ppm) กับ 16-*epi*-voacarpine (δ 80.5 ppm)⁶⁰ shift ไปทาง lower field ประมาณ 31.5 ppm โปรตอนและคาร์บอนทุกตัวถูก assigned โดยอาศัยข้อมูลจาก HH COSY และ HMBC spectra differential NOE experiment แสดงถึงความสัมพันธ์ของ H-19 \rightarrow H-21 β (4.1%), H-19 \rightarrow H-18 (7.4%), H-3 \rightarrow NH (1.3 %) และ H-3 \rightarrow H-15 (1.0%) ดังนั้นสารตัวนี้จึงมีสูตรโครงสร้างเป็น N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70) ดังรูปข้างล่างนี้

Fig. 3-10

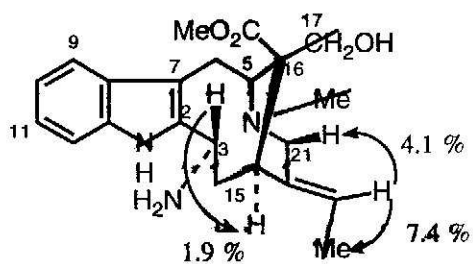
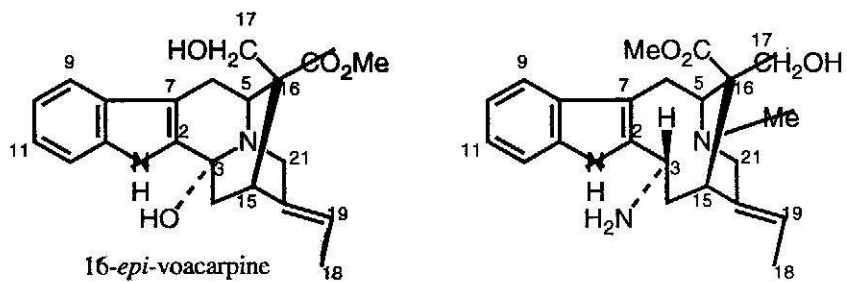


Table 3-3 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for ceridimine (71),⁵⁴ hunteriatryptamine (68), N_b -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine (70) and sarpagine-type congener of 37 (S37) and 38 (S38).

Carbon	71 a	68 a	70 a	S37 b	S38 b
2	136.5	135.31	137.00	140.20	140.50
3	46.9	35.76	49.00	45.59	45.76
5	60.3	60.43	59.55	61.47	61.53
6	20.2	17.39	17.00	17.97	17.97
7	109.2	109.35	109.23	109.64	109.52
8	129.7	129.48	129.45	131.09	131.10
9	117.6	117.45	117.96	118.02	118.03
10	119.5	118.72	119.02	118.56	118.43
11	121.9	121.92	122.22	121.33	121.19
12	110.6	110.55	110.25	110.47	110.44
13	137.3	136.45	136.05	137.65	137.67
14	36.0	35.47	40.25	40.35	40.36
15	33.6	35.19	34.26	35.71	35.74
16	46.9	52.27	51.86	53.70	53.71
17	-	70.41	70.28	69.98	70.02
18	12.5	12.55	12.22	12.20	12.12
19	118.9	120.65	120.21	119.05	118.92
20	136.0	135.94	136.30	138.50	138.58
21	52.6	51.85	51.86	52.41	52.37
COOMe	50.2	50.40	50.27	49.55	49.55
COOMe	171.8	174.0	174.16	173.42	173.39
NMe	42.5	42.04	41.96	42.40	42.37
2'	121.9	121.64	-	-	-
3'	110.9	106.70	-	-	-
4'	118.4	118.12	-	-	-
5'	120.7	119.33	-	-	-
6'	139.7	139.55	-	-	-
7'	111.1	110.84	-	-	-
8'	128.3	127.97	-	-	-
9'	135.7	135.92	-	-	-
α'	26.1	24.80	-	-	-
β'	41.4	40.95	-	-	-

Chemical shifts in ppm downfield from TMS, a) in CDCl_3 , b) in pyridine- d_5

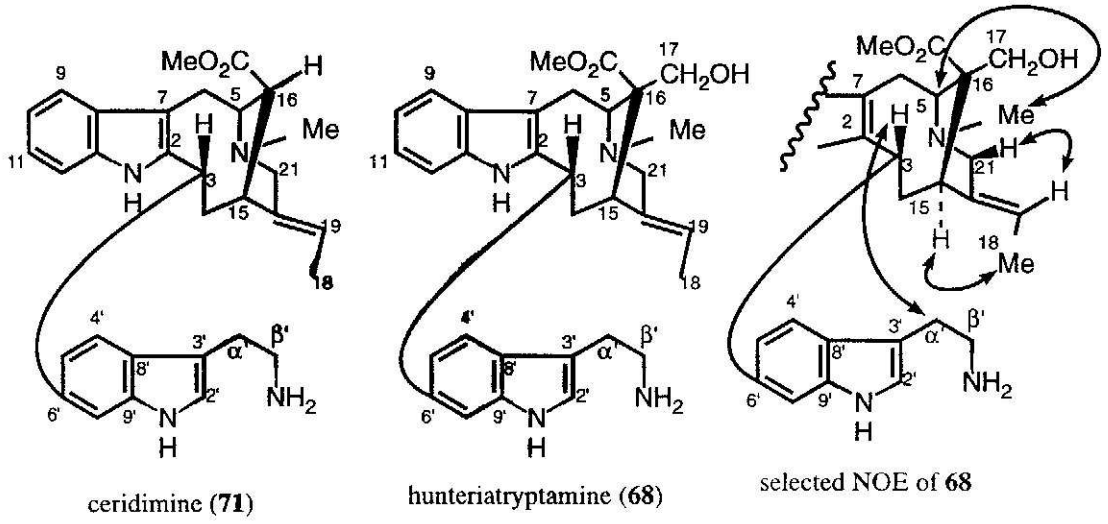
3.2.6 Hunteriatryptamine (68)

สารตัวนี้ถูกแยกออกมาในรูปของแข็ง อสีฐาน มี UV spectrum (MeOH)

λ_{max} ที่ 222.1 และ 285.1 nm ซึ่งแสดงถึงการมี indolic chromophore สูตรโมเลกุล $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_3$ ได้จาก HR-FABMS (found 527.3021, required 527.3022) ใน EI-MS spectrum พบ ion peaks ที่ m/z 180, 152, และ 122 แสดงถึงการมี N_b -methyl-3 α -

amino-*seco*-voacarpinyl unit ในโมเลกุลของมัน $^1\text{H-NMR}$ spectrum (วัดใน $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ 2 หยด) แสดงลักษณะเฉพาะของ 3 N_β -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpinyl unit โดยเฉพาะอย่างยิ่งการมี singlet methyl group 2 กลุ่ม ที่ δ 2.55 และ 2.35 และ isolated methylene protons ที่ δ 3.80 (d, $J = 11.3$ Hz) และ δ 3.67 (d, $J = 11.3$ Hz) เป็นลักษณะของกลุ่ม NMe, COOMe และ CH_2OH ในอนุกรมนี้ นอกจากนี้ยังมี signals อื่นอีก 9 โปรตอน แบ่งเป็น โปรตอนใน aromatic region 5 protons และอีก 4 protons เป็นของกลุ่ม CH_2CH_2 (วิเคราะห์จาก HH COSY และ PHSQC spectra) จากข้อมูลนี้พอจะกล่าวได้ว่าโมเลกุลของ **68** ประกอบด้วย tryptamine unit อีกส่วนหนึ่ง จากข้อมูลต่าง ๆ ข้างบนนี้ บ่งชี้ได้ว่า **68** มีสูตรโครงสร้างคล้ายคลึงกับ ceridimine ⁵⁴) เมื่อเปรียบเทียบ $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum ของ **68** กับ ceridimine ปรากฏว่าคล้ายคลึงกันมาก เพียงแต่ **68** มี signals ของ H-17 และ C-17 ในขณะที่ ceridimine ไม่มี แสดงว่า **68** มี CH_2OH functional group ในขณะที่ ceridimine ไม่มี ข้อมูลตรงนี้ถูกยืนยันโดย MS spectrum ของ **68** ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า ceridimine โดย CH_2O fragment chemical shifts ของโปรตอนและคาร์บอนทุกตัว assigned โดยอาศัย HH COSY, PHSQC และ HMBC spectra การเชื่อมต่อกันระหว่าง tryptamine unit กับ N_β -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpinyl unit เป็นแบบ $\text{C}-6' \rightarrow \text{C}-3$ กำหนดโดยอาศัยข้อมูลจาก HMBC ($\text{C}-6' \rightarrow \text{H}-3$) และโดยการเปรียบเทียบค่า chemical shifts ของ $\text{C}-2' \rightarrow \text{C}-9'$ กับที่รายงานไว้ของ ceridimine ซึ่งให้ข้อมูลไปในทางเดียวกัน ใน PROESY spectrum พบความสัมพันธ์ระหว่าง H-18 กับ H-15, H-15 กับ H-21 β , H-21 β กับ NMe และ NMe กับ H-15 แสดงถึง stereochemistry ที่ C-19 เป็น *E* ดังนั้น **68** จึงมีสูตรโครงสร้างเป็น 16-hydroxymethylceridimine ดังรูปข้างล่างนี้

Fig. 3-11

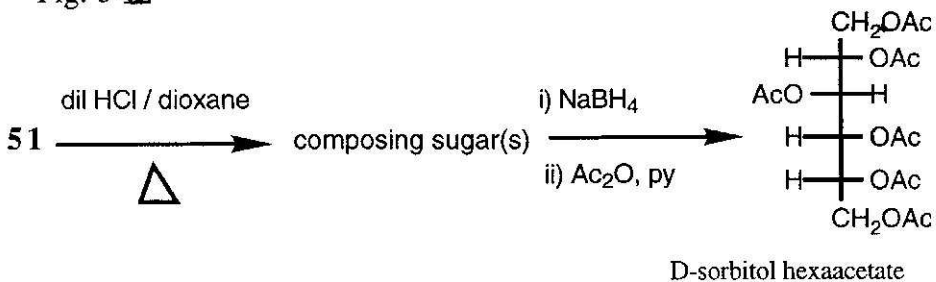


3.3 Structure Elucidation of New Alkaloids from the Stem Barks

3.3.1 Hunterioside (51) 61)

สารตัวนี้มีสูตรโมเลกุล $C_{32}H_{42}N_2O_{14}$ ซึ่งได้จากการวัดโดย HR-FABMS แสดงถึงการมี น้ำหนักโมเลกุลมากกว่า strictosidinic acid โดย $C_6H_{10}O_5$ fragment ซึ่งหมายถึงการมีน้ำตาล hexose ในโมเลกุลของมันเพิ่มขึ้นอีก 1 ตัว ส่วนที่เป็น aglycone ก่อนข้างจะเป็นชนิดเดียวกันกับ strictosidinic acid เนื่องจากใน ^{13}C -NMR เกือบจะซ้อนทับกัน ได้เลเยอร์ระหว่าง aglycone part ของสาร 2 ตัวนี้ การที่มีน้ำตาล (hexose) 2 ตัวเกาะกัน ในโมเลกุล สามารถยืนยันได้จาก 1H -NMR signals ที่ δ 4.91 (d, $J = 3.7$ Hz) และ δ 4.87 (d, $J = 8.1$ Hz) และคาร์บอนที่ตรงกันใน ^{13}C -NMR ที่ δ 99.6 และ 100.3 ppm การหาชนิดของน้ำตาล 2 ตัวนี้ ได้นำสาร 51 มา hydrolyzed ด้วยกรดเกลือเจือจาง จากนั้น reduced น้ำตาล ด้วย $NaBH_4$ ให้กลายเป็น alditol แล้ว acetylated alditol ด้วย acetic anhydride alditol acetate ที่ได้เป็นตัวเดียวกับ sorbitol hexaacetate ที่เป็นสารอ้างอิงที่เตรียมมาจาก D-glucose โดยมีค่า $[\alpha]_D +9.4^\circ$ (สารอ้างอิง $+9.3^\circ$) ดังนั้น จึงสรุปได้ว่า น้ำตาลทั้ง 2 ตัวที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของ 51 เป็น D-glucose

Fig. 3-12



การเชื่อมต่อกันระหว่างน้ำตาลทั้งสองตัวจะเป็นแบบ α -D-glucopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranoside (isomaltoside) และน้ำตาลตัวนี้จะต่อกับส่วนที่เป็น aglycone ที่ C-21 hemiketal oxygen ซึ่งมีเหตุผลต่าง ๆ มาสนับสนุนดังนี้

1) HMBC spectrum แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $C-21 \leftrightarrow H-1'$, $C-1' \leftrightarrow H-21$, $C-6' \leftrightarrow H-1''$, $C-1'' \leftrightarrow H-6'$

2) $H-1'$ มีค่า $J = 8.1$ Hz แสดงถึงการเป็น β -orientation ของ glycosidic bond

3) ^{13}C -NMR แสดงค่า chemical shift ของ $C-6'$ (δ 67.2) และ $C-5'$ (δ 76.5) สอดคล้องกับการมี substitution ที่ตำแหน่ง $C-6'$

4) H-1' มีค่า $J = 3.7$ Hz) แสดงถึงการเป็น α -axial glucosidic linkage ที่ C-1"

5) chemical shift ของ C-1" ถึง C-6" สอดคล้องกับการเป็น α -substituted glucopyranose ดังนั้น 51 จึงมีสูตรโครงสร้างเป็น 6'- α -D-glucosstrictosidinic acid จัดเป็นการพบครั้งแรกของ monoterpene indole alkaloid glycosides จากธรรมชาติที่มีน้ำตาลในโมเลกุล 2 ตัว

Fig. 3-13

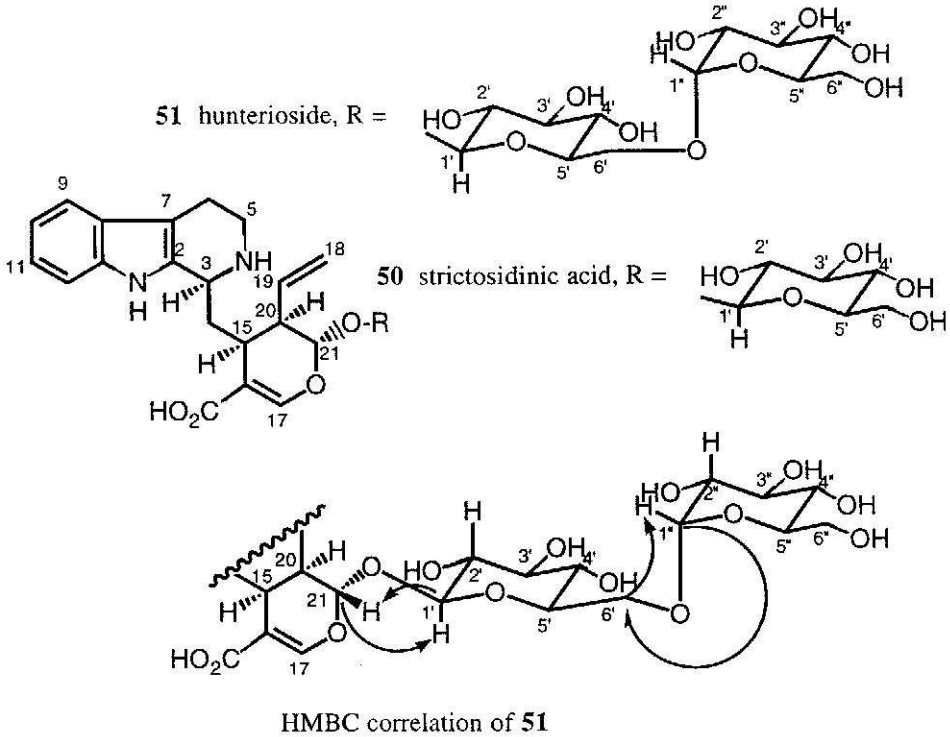


Table 3-4 : ^{13}C -NMR chemical shifts and assignments for strictosidinic acid (50), hunterioside (51) and hunterioside B (52).

Carbon	50	51	52
2	130.51	130.32	x
3	52.23	52.26	52.36
5	42.94	43.01	43.17
6	19.54	19.40	19.99
7	107.26	107.35	107.50
8	127.50	127.32	127.74
9	118.93	118.99	118.97
10	120.52	120.53	120.42
11	123.32	123.36	123.14
12	112.27	112.64	112.19
13	138.14	137.97	138.22
14	35.06	34.69	35.48
15	33.95	33.45	34.02

16	113.61	113.90	x
17	153.29	153.01	152.61
18	119.00	119.60	118.84
19	136.22	135.81	136.35
20	45.63	45.68	45.95
21	96.58	97.01	96.74
COOH	176.00	176.19	175.91
1'	100.33	100.28	100.32
2'	74.73	74.41	73.44
3'	77.97	77.72	86.84
4'	71.78	71.15	71.66
5'	78.67	76.49	78.25
6'	63.08	67.20	62.96
1"	-	99.55	100.50
2"	-	73.36	74.11
3"	-	74.82	75.24
4"	-	71.27	71.77
5"	-	73.40	73.93
6"	-	62.17	62.63

Chemical shifts in ppm downfield from TMS (in CD₃OD)

x the corresponding signals showed very low intensity in the spectrum

3.3.2 Hunterioside B (52)

สารตัวนี้มีสูตรโมเลกุลเป็น C₃₂H₄₂N₂O₁₄ ซึ่งได้จากการวัดโดย HR-FABMS เช่นเดียวกับ hunterioside ซึ่งแสดงถึงการมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า strictosidinic acid โดย C₆H₁₀O₅ unit และตรงกับการมี hexose เพิ่มขึ้น 1 ตัว การมีน้ำตาล 2 ตัวในโมเลกุล สามารถเห็นได้จาก ¹H-NMR signals ที่ δ 5.18 (d, J = 3.9 Hz) และ δ 4.85 (d, J = 7.8 Hz) และ signals ใน ¹³C-NMR ที่ตรงกันคือที่ δ 100.50 และ δ 100.32 ppm ¹³C-NMR ของ 52 และ hunterioside ใกล้เคียงกันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของ aglycone และ น้ำตาลตัวที่ 2 chemical shifts ของ C-5' และ C-6' ที่ 78.25 และ 62.96 ppm ใกล้เคียงกับ chemical shifts ของ C-5' และ C-6' ของ strictosidinic acid แสดงถึงการไม่มีกลุ่มใด ๆ มาแทนที่ตำแหน่ง C-6' แต่ chemical shift ของ C-3' ปรากฏที่ 86.84 ppm ซึ่งต่างจาก คาร์บอนตัวเดียวกันของ hunterioside ออกไปทาง lower field 9.12 ppm ทำให้คาดคะเน ได้ว่า การเชื่อมต่อของน้ำตาลตัวที่ 1 และตัวที่ 2 น่าจะเป็นจาก C-3'-C-1" ซึ่งสมมติฐานถูกสนับสนุนโดยข้อมูล ดังต่อไปนี้

- 1) HMBC spectrum แสดงความสัมพันธ์ของ C-21 ↔ H-1', C-1' ↔ H-21, C-3' ↔ H-1", C-1" ↔ H-3'

2) H-1' มีค่า $J = 7.8$ Hz แสดงถึงการเป็น β -orientation ของ glycosidic bond

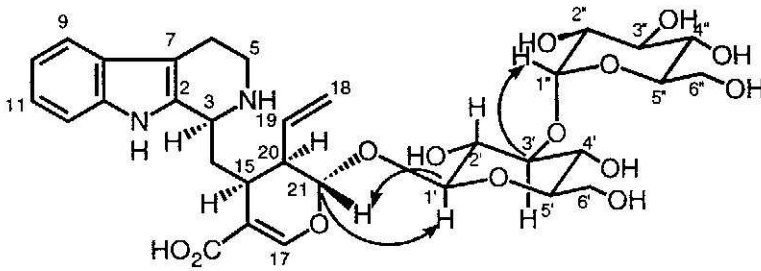
3) ^{13}C -NMR แสดงค่า chemical shift ของ C-5' (δ 78.25) และ C-6' (δ 62.96) แสดงถึงการไม่มีการแทนที่ด้วยกลุ่มอื่น ที่ตำแหน่ง C-6' hydroxyl group

4) H-1' มีค่า $J = 3.9$ Hz) แสดงถึงการเป็น α -axial glycosidic linkage ที่ C-1" (การเชื่อมต่อกันของน้ำตาลตัวที่ 1 และ ตัวที่ 2 เป็น α -linkage)

5) chemical shift ของ C-1" ถึง C-6" สอดคล้องกับการเป็น α -substituted glucopyranose

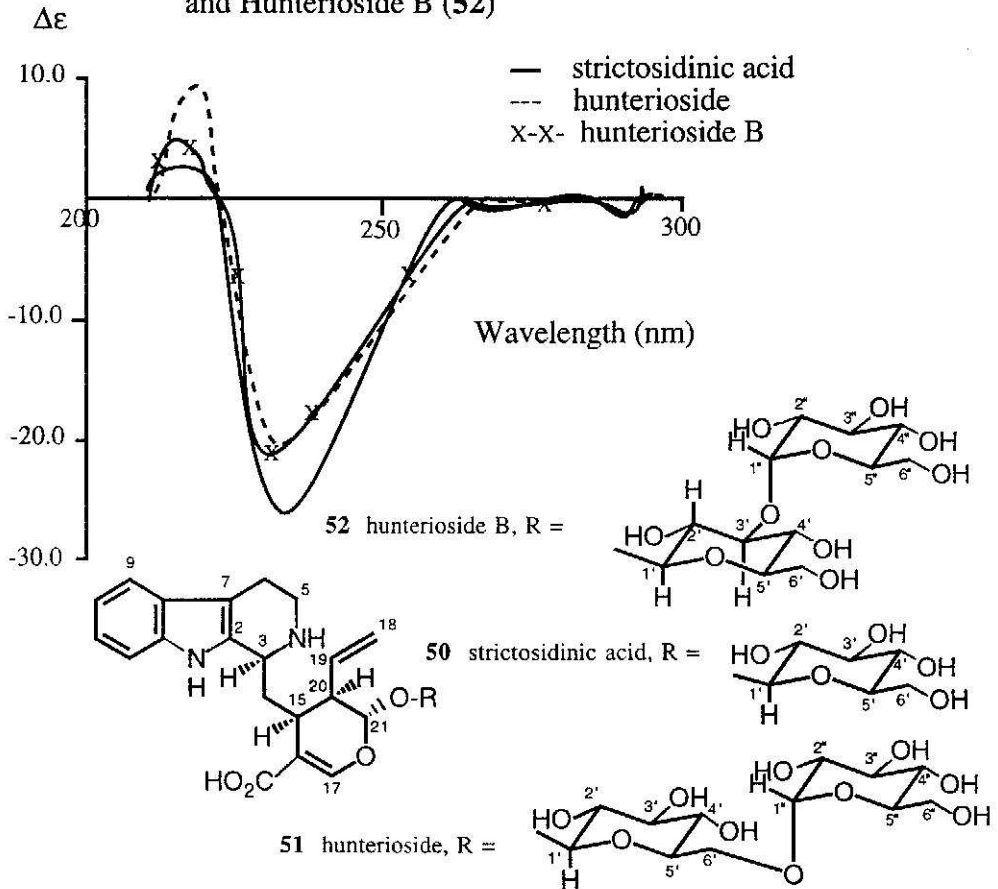
ดังนั้น 52 จึงมีสูตรโครงสร้างเป็น 3'- α -D-glucosyltryptosidine acid ซึ่งเป็นสารตัวที่ 2 ที่พบที่จัด เป็น monoterpene indole alkaloid glycosides จากธรรมชาติที่มีน้ำตาลในโมเลกุล 2 ตัว

Fig. 3-14



structure and HMBC correlation of hunterioside B (52)

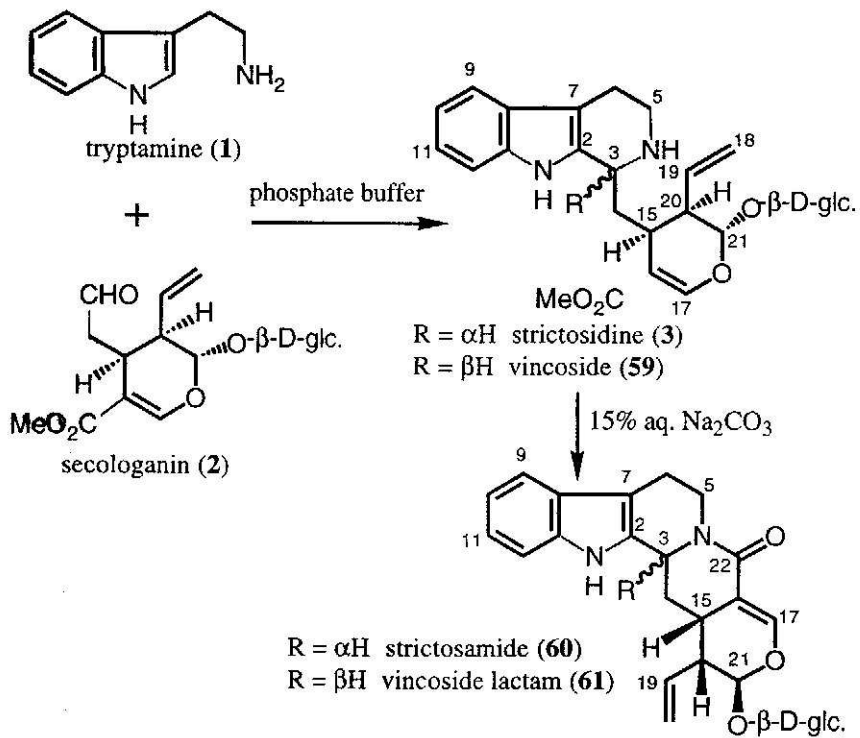
Fig. 3-15 : CD Spectra of Strictosidinic acid (50), Hunterioside (51) and Hunterioside B (52)



3.4 Circular dichroism spectra and NMR assignment of strictosidine related compounds

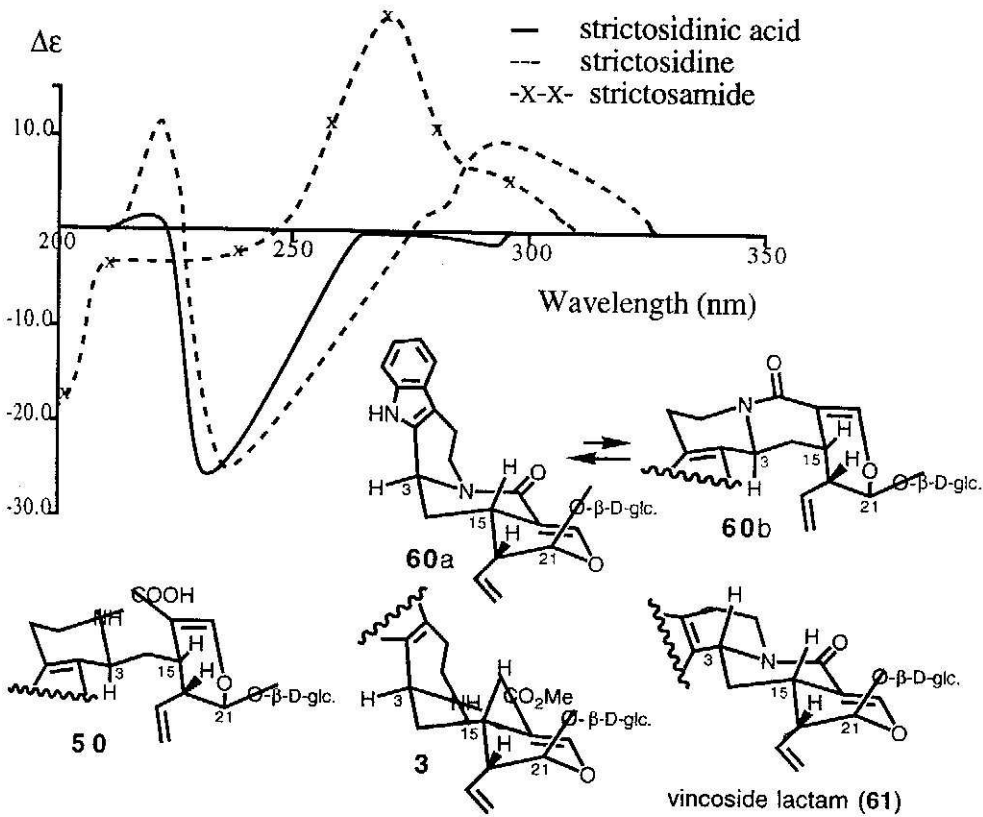
ได้มีการศึกษาที่ชัดเจนแล้วว่า เมื่อนำ tryptamine และ secologanin มาทำปฏิกิริยากัน ทางเคมีจะได้สาร 2 ตัวคือ strictosidine และ vincoside 46) และจากการรายงานของ Kutchan และ

Fig. 3-16



Zenk⁸⁾ strictosidine เป็น intermediate ที่สำคัญในชีวสังเคราะห์ของ monoterpene indole alkaloids stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-3 ของ strictosidine ได้มีการพิสูจน์ที่ชัดเจน แล้วว่าเป็น S ในขณะที่ vincoside เป็น R⁵⁰⁾ การเชื่อมต่อกันระหว่างกลุ่ม carbomethoxyl กับ N_b ใน strictosidine และ vincoside ทำให้เกิด strictosamide และ vincoside lactam CD spectrum ของ strictosamide แสดง positive Cotton effect ที่บริเวณที่มีความยาวคลื่นสูงสุด (longest wavelength region) ในขณะที่ vincoside lactam แสดง negative Cotton effect strictosidinic acid มี C-3 เป็น S เช่นเดียวกับ strictosamide จึงน่าจะมี CD spectrum เป็น positive Cotton effect ที่บริเวณความยาวคลื่นสูงสุด แต่จากการวิจัยพบว่า สารตัวนี้กลับแสดง negative Cotton effect

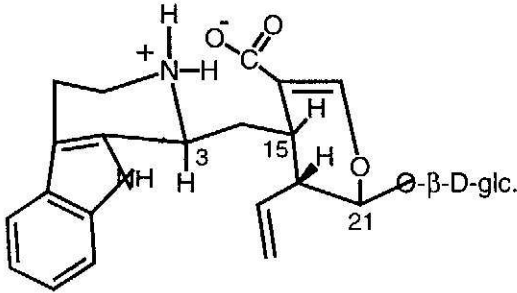
Fig. 3-17: CD Spectra of Strictosidin acid (50), Strictosidine (3) and Strictosamide (60)



Strictosamide (60) shows two conformations,⁴⁷⁾ 60a and 60b. The conformations 3 and 50 are possibilities of the conformations of strictosidine and strictosidin acid, respectively.

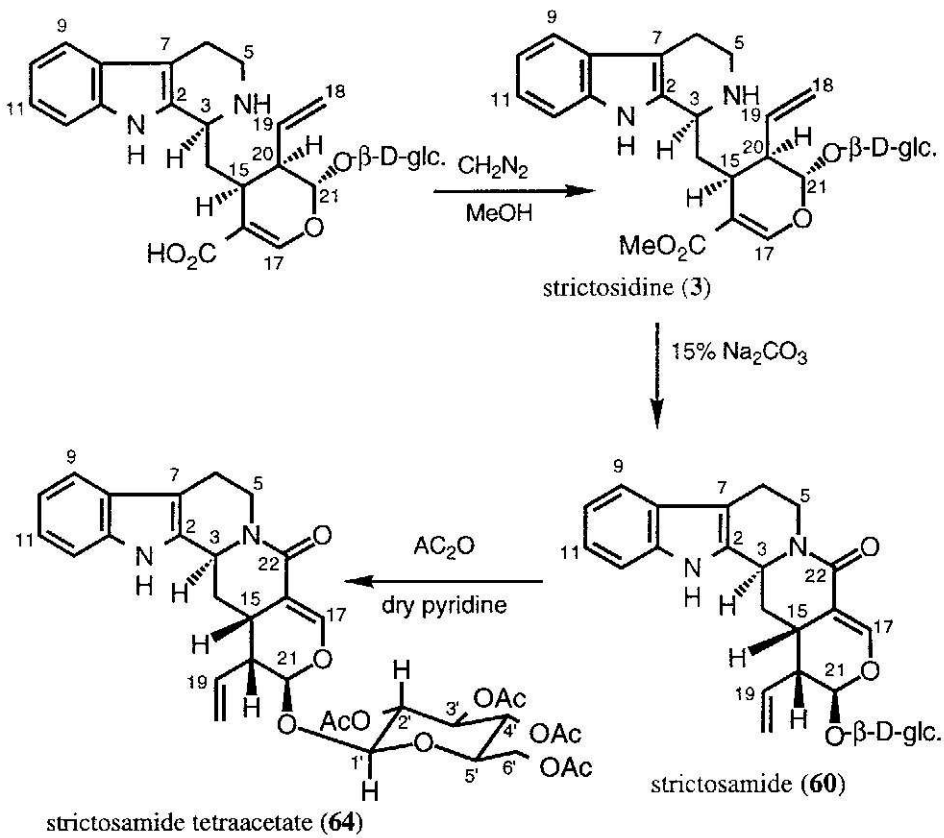
ทำให้เป็นที่สงสัยว่า strictosidin acid ที่แยกได้นี้ เป็นตัวมันเอง หรือ vincosidin acid ได้ทำการ methylation strictosidin acid ที่แยกได้ด้วย diazomethane จากนั้น cyclization ในสารละลายต่างให้เป็น strictosamide ปรากฏว่า strictosamide ที่ได้จากการสังเคราะห์นี้มี CD spectrum เป็น positive Cotton effect จึงเป็นที่แน่ชัดว่า strictosidin acid ที่แยกได้นี้มี stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-3 เป็น S ซึ่งงานตรงจุดนี้และ CD spectrum ของ strictosidin acid ยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน การที่สารตัวนี้มี CD spectrum เป็น negative Cotton effect คาดว่าคงจะเนื่องมาจากผลจาก twiiter ionic ของมัน ตามรูปข้างล่างนี้

Fig. 3-18: Twitter ionic characters of strictosidinic acid (50)



จากรูปข้างล่างนี้ strictosamide tetraacetate สามารถสังเคราะห์ได้จาก strictosidinic acid ผ่าน strictosidine และ strictosamide

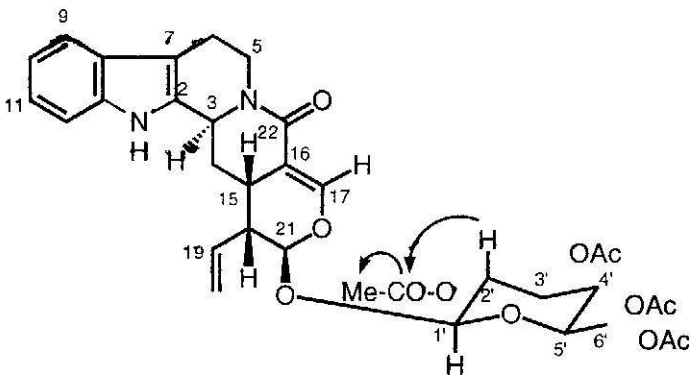
Fig. 3-19



ในปี 1971 De Silva, Smith and Warren⁵⁰⁾ ได้รายงานไว้ในสิ่งที่น่าสนใจคือ ในจำนวนกลุ่ม acetate group ทั้ง 4 กลุ่ม ของ strictosamide tetraacetate พบว่ามีกลุ่ม acetate 1 กลุ่ม ที่มีค่า chemical shift ใน $^1\text{H-NMR}$ ปรากฏใน high field มากกว่ากลุ่มอื่น ๆ (δ 1.14 ppm) ในขณะที่ vincoside lactam tetraacetate ไม่แสดงลักษณะนี้

จึงเป็นสิ่งที่ใช้แยกความแตกต่างระหว่างสาร 2 ชนิดนี้ เป็นที่น่าสนใจว่า กลุ่ม acetate บนตำแหน่งใดที่มีค่า chemical shift ปรากฏใน high field ที่สุด และเป็นเพราะเหตุใด ซึ่งเรื่องนี้ยังไม่มีรายงาน การหาค่าตำแหน่งของ acetate ตัวนี้ได้ดำเนินการโดยอาศัย ข้อมูลทางด้าน HMBC และ PHSQC ใน HMBC H-2' (δ 4.64) แสดงความสัมพันธ์กับ carbonyl signal ที่ δ 170.42 ppm และ carbonyl ตัวนี้แสดงความสัมพันธ์กับ acetate signal ที่ δ 1.14 ppm ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า กลุ่ม acetate ที่มีค่า chemical shift ที่ปรากฏใน high field ที่สุด คือ acetate ที่ตำแหน่ง 2' และจาก differential NOE spectrum พบว่า acetate กลุ่มนี้มีความสัมพันธ์กับ H-17 และ H-15 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การที่มันมีค่า chemical shift ต่างจาก acetate กลุ่มอื่น ๆ เนื่องจากผลของ anisotropic effect ของ β -hydroxyacrylamide sp^2 plane ดังรูปข้างล่างนี้

Fig. 3-20 : Structure and HMBC correlation of strictosamide tetraacetate (64)



4. Classification of Alkaloids from *Rauvolfia sumatrana* and *Hunteria zeylanica*

ตามการจำแนกสูตรโครงสร้างของ monoterpene indole alkaloids ออกเป็น 8 แบบ ของ Kisakurek *et al* (1983) ¹⁾ นั้น indole alkaloids ที่แยกได้จาก *R. sumatrana* ทั้งที่แยกได้จากการวิจัย และที่เคยมีรายงานไว้ แบ่งเป็นแบบต่าง ๆ ได้ดังนี้ :

Alkaloid	Types
norseredamine (8)	C
tetraphyllicine (9)	C

lanceomigine (10)	C
11-methoxystrictamine (6)	C
10-hydroxystrictamine (7)	C
flexicorine (11)	C & C
cabufiline (12)	C & C
rausutrine (13)	C & C
rausutranine (14)	C & C
perakine (15)	D
peraksine (16)	D
compactinervine (17)	S

จากที่รายงานไว้ของ Kisakurek *et al* 1) พืชสกุล *Rauvolfia* ให้สูตรโครงสร้าง เฉพาะ C- และ D-types เท่านั้น แต่จากการวิจัยนี้ มีสูตรโครงสร้างเพิ่มขึ้นอีก 1 แบบ นอกเหนือจาก C- และ D-types คือ S-type ซึ่งสารที่มีสูตรแบบนี้คือ compactinervine

Monoterpenoid indole alkaloids จาก *H. zeylanica* ทั้งที่เคยรายงานไว้และจากการวิจัย ได้จัด แบ่งตามสูตรโครงสร้างตามแบบต่าง ๆ ดังนี้

Alkaloid	Types
3-epi-dihydrocorymine 3-acetate (18)	C
3-epi-dihydrocorymine 17-acetate (19)	C
3-epi-dihydrocorymine (20)	C
isocorymine (34)	C
norisocorymine (35)	C
corymine (23)	C
deformylcorymine (65)	C
picralinal (27)	C
picrinine (28)	C
isositsirikine (24)	C
lanceomigine (10)	C

geissoschizol (25)	C
pleiocarpamine (33)	C
yohimbol (29)	C
epiyohimbol (30)	C
10-hydroxy-16-epiaffinine (32)	C
dihydrocorynantheol (26)	C
17-hydroxy-16-decarbomethoxydihydroepiajmalicine (56)	C
vobasine (31)	C
deformylcoryzeylamine (38)	C & C
coryzeylamine (37)	C & C
<i>N</i> _a -demethylcorymine (22)	C
<i>N</i> _a -demethyldeformylcorymine (21)	C
17 <i>S</i> 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (66)	C
17 <i>R</i> 17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine (67)	C
hunteriatryptamine (68)	C
fluorocarpamine (69)	C
<i>N</i> _b -methyl-3 α -amino- <i>seco</i> -voacarpine (70)	C
strictosidinic acid (50)	D
hunterioside (51)	D
hunterioside B (52)	D
tubotaiwine (39)	A
(+)-eburnamonine (48)	E
(+)-eburnamenine (49)	E
(+)-isoeburnamine (45)	E
0-methylisoeburnamine (46)	E
(-)-eburnamine (42)	E
0-methyleburnamine (43)	E
0-ethyleburnamine (44)	E

kopsinine (40)	P
tuboxenine (41)	P
norpleiomutine (55)	P & E
pleiomutinine (53)	C & P
19'-epi-pleiomutinine (54)	C & P

Kisakurek และ คณะ 1) ได้รายงานไว้ว่า ในสกุล *Hunteria* มีอินโดลแอลคาลอยด์ เพียง 5 types ด้วยกัน คือ C-, V-, S- E- และ P-types และจากการวิจัยพบว่า มีสูตรโครงสร้างเพิ่มขึ้นมาคือ D- และ A-type ดังนั้นในขณะนี้ สกุล *Hunteria* ให้สูตรโครงสร้างอย่างน้อย 7 skeletal types ยกเว้น J-type เท่านั้นที่ยังไม่พบ การรายงานว่ามีการพบในสกุลนี้

บทสรุปและข้อเสนอแนะ (Conclusion and Recommendation)

อินโดลแอลคาลอยด์ทั้งหมด 13 ชนิด ถูกแยกออกจากใบดินเบ็ดเล็ก เป็นสารเก่า 10 ชนิด คือ harman, β -carboline, perakine, tetraphyllicine, flexicorine, lanceomigine, cabufiline, peraksine, 10-hydroxystrictamine และ compactinervine เป็นสารใหม่ 3 ชนิดคือ 11-methoxystrictamine, rausutrine และ rausutranine แอลคาลอยด์สองชนิดหลังนี้ เป็นการพบครั้งแรกของอินโดลแอลคาลอยด์ ที่มีโมเลกุลประกอบด้วย iminoquinone-type ต่อเชื่อมกับ akuamilane-type ^{13}C -NMR assignment ของ flexicorine และ cabufiline ได้ทำการ assigned ไว้อย่างสมบูรณ์ โดยอาศัยข้อมูลจาก HH-COSY, PROESY และ HMBC spectra เช่นเดียวกับ stereochemistry ที่ตำแหน่ง C-19 และ C-20 ของ cabufiline ได้ทำการศึกษาไว้เป็น C-19 (*R*) และ C-20 (*R*)

แอลคาลอยด์ใหม่จำนวน 6 ชนิด แยกได้จากใบของมูกขาว คือ coryzeylamine, deformylcoryzeylamine, N_{α} -demethylcorymine, N_{α} -demethyldeformylcorymine, N_{β} -methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpamine และ hunteriatryptamine พร้อมสารเก่าอีก 8 ชนิด คือ corymine, pleiocarpamine, tubotaiwine, (17*S*)- และ (17*R*)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine, deformylcorymine, fluorocarpamine และ lanceomigine coryzeylamine และ deformylcoryzeylamine เป็นการพบครั้งแรกของ dimeric indole alkaloids ที่มีสูตรโครงสร้างประกอบด้วย sarpagine-type และ echitamine-type การ assigned ^{13}C -NMR ของ fluorocarpamine ได้ทำเป็นครั้งแรกโดยอาศัยข้อมูลจาก HH-COSY, PHSQC และ HMBC spectra นอกจากนี้ยังพบ glycosidic indole alkaloids ใหม่อีก 2 ชนิด จากเปลือกต้นมูกขาว คือ hunterioside และ hunterioside B พร้อมสารเก่าอีก 9 ชนิด คือ (+)-eburnamonine, (+)-eburnamenine, (+)-isoeburnamine, (-)-eburnamine, pleiocarpamine, tubotaiwine, pleiomutinine, yohimbol และ strictosidinic acid glycosidic alkaloids ใหม่ 2 ชนิดนี้ เป็นการพบครั้งแรกเช่นเดียวกันที่มีโมเลกุล ประกอบด้วยน้ำตาล 2 ชนิดมาเกาะกัน

CD absorplion pattern ของ strictosidinic acid ได้ศึกษาไว้เป็นครั้งแรก ซึ่งมีลักษณะเป็น negative Cotton effect ที่บริเวณความยาวคลื่นสูง (longest wavelength region) ในขณะที่ strictosidine และ strictosamide แสดงลักษณะเป็น positive Cotton effect ที่บริเวณเดียวกัน กลุ่ม acetate 1 กลุ่ม ของ strictosamide tetraacetate ที่มีค่า chemical shift ไปปรากฏที่ higher field มากกว่ากลุ่มอื่น ๆ ใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum คือกลุ่ม acetate ที่ตำแหน่ง 2' ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก ผลของ anisotropic effect ของ β -hydroxyacrylamide sp^2 plane

ใบของดินเบ็ดเล็กให้ crude alkaloids 0.4 % ในขณะที่ใบและเปลือกต้นมูกขาวให้ crude alkaloids 0.8% และ 1.7% ตามลำดับ 11-methoxystrictamine เป็นสารหลักในใบดินเบ็ดเล็ก ในขณะที่ corymine เป็นสารหลักในใบมูกขาว และ (-)-eburnamine เป็นสารหลักของเปลือกต้นมูกขาว corymine และ (-)-eburnamine มีปริมาณ 17.2 % และ 3.3% ของ crude alkaloids

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของ crude bases ที่ได้จากมูกขาวที่พบตามที่ตั้งต่าง ๆ คือ ศรีลังกา เคนยา และ ไทย พบว่าในใบให้ปริมาณ crude bases 1.4%, 2.0% และ 0.8% ในขณะที่เปลือกให้ปริมาณ 1.0%, 1.3% และ 1.7% ตามลำดับ แสดงว่าใบของมูกขาวจากเคนยาให้ปริมาณ crude bases มากที่สุด แต่เปลือกต้นจากไทยให้ปริมาณ crude base สูงสุด 3-epi-dihydrocorymine เป็นสารหลัก ในใบที่เก็บจากเคนยา (37.0% of crude bases) ในขณะที่ใบจากไทยให้ corymine เป็นสารหลัก (17.2% of crude bases) 10-hydroxy-16-epi-affinine เป็นสารหลักในเปลือกต้นที่เก็บจากเคนยา (7.4% of crude bases) แต่ (-)-eburnamine เป็นสารหลักในเปลือกต้นที่เก็บจากไทย (3.3% of crude bases) จะเห็นว่าชนิดของสารหลักที่แยกได้ของตัวอย่างจากเคนยาและไทยต่างกัน ชนิดและปริมาณของสารที่แยกได้จากใบมูกขาวที่เก็บจากสถานที่ต่างกันแม้จะเก็บจากประเทศไทยเหมือนกัน ก็แตกต่างกัน กล่าวคือ ใบที่เก็บจากน้ำตกโตนงาช้างแยกได้ corymine, deformylcorymine, deformylcoryzylamine, coryzylamine, fluorocarpamine, lanceomigine และ N_0 -methyl-3 α -amino-seco-voacarpine แต่ใบที่เก็บจากเขาพระแห้วแยกได้ corymine, deformylcoryzylamine, coryzylamine, N_A -demethylcorymine, N_A -demethyldeformylcorymine, pleiocarpamine, tubotaiwine, 17(S)-, 17(R)-17,4',5',6'-tetrahydrousambarenine และ hunteriatryptamine

อินโดลแอลคาลอยด์ที่แยกได้ทุกชนิดทั้งจากคืนเปิดเล็ก และมูกขาวถูกนำมาจัดกลุ่มตามสูตรโครงสร้างของมันตามวิธีการแบ่งสูตรโครงสร้างแบบต่าง ๆ ที่เสนอโดย Kisakurek และคณะในปี 1983¹⁾ ได้เป็นกลุ่มต่าง ๆ ดังนี้ คือ แอลคาลอยด์จากคืนเปิดเล็กให้ C-, D- และ S-types ในขณะที่มูกขาวให้ C-, D-, A- และ P-types

สิ่งที่ควรจะดำเนินการวิจัยต่อไปคือ ศึกษาหาฤทธิ์ทางเภสัชวิทยาของสารที่แยกได้ โดยเฉพาะสารที่เป็น สารหลัก เช่น corymine เป็นต้น เนื่องจากสามารถแยกได้ในปริมาณที่ค่อนข้างสูงเพียงพอต่อการศึกษารูปร่างทางเภสัชวิทยา เพื่อวิจัยให้เกิดประโยชน์แก่ทางเภสัชต่อไป ผู้วิจัยเองได้เคยทดลองนำ corymine ทดสอบกับ brine shrimb test พบว่าให้ผลค่อนข้างดีต่อการทดสอบนี้ ($LD_{50} < 25 \mu\text{g/ml}$) ซึ่งแสดงถึงการที่มีโอกาสออกฤทธิ์เป็น anticancer และ/ antimalarial ค่อนข้างสูง แต่ยังไม่ได้ทำการทดลอง ศึกษา ค้นคว้าอย่างจริงจัง

REFERENCES

- 1) M.V. Kisakurek, A.J.M. Leeuwenberg, and M. Hesse, "A Chemotaxonomic Investigation of the Plant Families of Apocynaceae, Loganiaceae and Rubiaceae by Their Indole Alkaloid Content" *Alkaloids; Chemiccal and Biological Perspectives* vol. 1, ed . by S.W. Pelletier, Wiley-Interscience Inc., New York, 211-376, 1983.
- 2) T.C. Whitmore, *Tree Flora of Malaya : A manual for Foresters*, vol. 2, Wing Tai Cheung Printing, Hong Kong, 3-24, (1973).
- 3) T. Smitinand, *Thai Plant Names* (Botanical Names-Vernacular Names), Funny Publishing Limited Partnership, Bangkok, 286, (1980)
- 4) L.M. Perry, *Medicinal Plants of East and Southeast Asia : Attributed Properties and Use*, Massachusetts, 30-33, (1980). a) W. Reanmongkol, K. Matsumoto, H. Watanabe, S. Subhadhirasakul, and S. Sakai, *Biol. Pharm. Bull.*, 17(10), 1345-1350, (1994).
- 5) I.W. Southon, and J. Buckingham. *Dictionary of Alkaloids*, vol. II. Chapman and Hall, New York, 517, 572, (1986).
- 6) L.S.R. Arambewela, and F. Khuong-Huu, *Phytochemistry*, 349-350, (1981).
- 7) C. Lavaud, G. Massiot, J. Vercauteren, and L. Le Men-Olivier, *Phytochemistry*, 445-447, (1982).
- 8) T.M. Kutchan, *Phytochemistry*, 32(3), 493-506, (1993) and referenced cited therein.
- 9) M.V. Kisakurek, and M. Hesse, "Chemotaxonomic Studies of the Apocynaceae, Loganiaceae and Rubiaceae, with Reference to Indole Alkaloids", *Indole and Biogenetically Related Alkaloids* , eds by J.D. Phillipson and M.H. Zenk, Academic Press, London, 11-26, (1980).

- 10) A.J.M. Leeuwengberg, "The Taxonomic Position of Some Genera in the Loganiaceae, Apocynaceae, and Rubiaceae, Related Family Which Contain Indole Alkaloids, *Indole and Biogenetically Related Alkaloids* , ed by J.D. Phillipson and M.H. Zenk, Academic Press, London, 1-10, (1980).
- 11) E. Bachli, C. Vamvacas, H. Schmid, P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1167, (1957)
- 12) T. Kametani, K. Ogasawara, and T. Yamanaka, *J. Chem. Soc.*, 1006, (1968).
- 13) A. Rahman, S. Hasan, M.R. Qulbi, *Plant. Med.*, **51**, 287, (1985).
- 14) M.M. Amer, W.E. Court, *Phytochemistry*, **19**, 1833, (1980).
- 15) M.S. Habib, W.E. Court, *Phytochemistry*, **13**, 661, (1974).
- 16) C. Djerassi, J. Fishman, M. Gorman, J.P. Kutney, S.C. Pakrashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1217, (1957).
- 17) K. Biemann, P. Bommer, A.L. Burlingame, and W.J. McMurray, *J. Am. Chem. Soc.* , **86**, 4624, (1964).
- 18) A. Chatterjee, A.K. Ghosh, and E.W. Hagaman, *J. Org. Chem.*, **47**, 1732 (1982).
- 19) J. Vercauteren, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, J. Levy, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2871, (1981).
- 20) J. Vercauteren, G. Massiot, T. Sevenet, B. Richard, V. Lobjois, L. Le Men-Olivier, J. Levy, *Phytochemistry*, **20**, 1411, (1981).
- 21) G. Massiot, J. Vercauteren, B. Richard, M. Jacquier, L. Le Men-Olivier, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser 2*, **294**, 579, (1982).
- 22) A.K. Kiang, S.K. Loh, M. Demanczyk, C.W. Gemenden, G.J. Papariello, W.I. Taylor, *Tetrahedron*, **22**, 3293 (1966).
- 23) H.R. Arthur, S.R. Johns, J.A. Lamberton, S.N. Loo, *Aust. J. Chem.*, **21**, 1399, (1968).
- 24) K. Ghedira, M. Zeches-Hanrot, B. Richard, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, T. Sevenet, S.H. Goh, *Phytochemistry*, **27**, 3955-3962, (1988).

- 25) T. Ravao, B. Richard, T. Sevenet, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, *Phytochemistry*, **21**, 2160, (1982).
- 26) S. Mamatas-Kalamaras, T. Sevenet, C. Thal, P. Potier, *Phytochemistry*, **14**, 1637, (1975).
- 27) B. Proksa, D. Uhrin, E. Grossmann, and Z. Voticky, *Planta Med.*, **53**, 120 (1987).
- 28) A. Rahman, and H. Rehman, *Planta Med.*, **52**, 230 (1986).
- 29) B. Proksa, D. Uhrin, E. Grossmann, and Z. Voticky, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5413 (1986).
- 30) M.J. Jacquier, J. Vercauteren, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, J. Pusset and T. Sevenet, *Phytochemistry*, **21**(12), 2973-2977, (1982).
- 31) A.K. Kiang, G.F. and Smith, *Proc. Chem. Soc.*, London, 298, (1962).
- 32) C.W.L. Bevan, M.B. Patel, A.H. Rees, D.R. Harris, M.L. Marshak, and H.H. Mills, *Chem. Indust.*, 603 (1965).
- 33) C.W.L. Bevan, M.B. Patel., A.H. Rees, and A.G. Loudon, *Tetrahedron*, **23**, 3809 (1967).
- 34) J. Trojanek, Z. Koblicova, and K. Blaha, *Chem. Indust.*, 1261, (1965).
- 35) G. Kalas, N. Malkieh, I. Katona, M. Kajtar-Peredy, T. Koritisanszky, A. Kalman, L. Szabo, and C. Szantay, *J. Org. Chem.*, **50**, 3760-3767, (1985).
- 36) S. Tanako, M. Yonaga, M. Morimoto, and K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 305-309, (1985).
- 37) M. Hesse, W.V. Philipsborn, D. Schumann, G. Spitteller, M. Spitteller-Friedmann, W.I. Taylor, H. Schmid and P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **47**(99), 878-911, (1964).
- 38) J. Schripsema, T.A. Van Beek, R. Verpoorte, C. Erkelens, P. Perera, and C. Tibell, *J. Nat. Prod.*, **50**(1), 89-101, (1987).
- 39) M. Pinar, U. Renner, M. Hesse, and H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2972-2974, (1972).

- 40) T.A. Van Beek, R. Verpoorte, and A.B. Svendsen, *Tetrahedron*, **40**(4), 737-748, (1984).
- 41) A.A. Gorman, N.J. Dastoor, M. Hesse, W. V. Philipsborn, U. Renner, and H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, **52**(4), 33-55, (1969).
- 42) P. Rasoanaivo and G. Lukacs, *J. Org. Chem.*, **41**(2), 376-378, (1976).
- 43) J. Vercauteren, G. Massiot, L. Le Men-Olivier, J. Levy, C. Delaude, *Bull. Soc. Chim. Fr., Part 2*, 291-296, (1982).
- 44) M.F. Bartlett, B. Korzun, R. Sklar, A.F. Smith, and W.I. Taylor, *J. Org. Chem.*, **28**(6), 1445-1449, (1963).
- 45) J.D. Albright, L.A. Mitscher, and L. Goldman, *Indole Alkaloids*, **28**, 38-45, (1963).
- 46) A.R. Battersby, A.R. Burnett, and P.G. Parsons, *J. Chem. Soc. (C)*, 1193-1200, (1969).
- 47) A.H. Heckendorf, K.C. Mattes, and C.R. Hutchinson, E.W. Hagaman, and E. Wenkert., *J. Org. Chem.*, **41**(11), 2045-2047, (1976).
- 48) D.A. Dixon, D.R. Herschbach, *J. Am. Chem. Soc.* **97**(21), 6270-6271, (1975).
- 49) R.S. Kapil, A. Shoeb, S.P. Popli, A.R. Burnett, G.D. Knowles, and A.R. Battersby, *Chem. Comm.*, 904-905, (1971).
- 50) K.T.D. De Silva, G.N. Smith, and K.E.H. Warren, *Chem. Comm.*, 905-907, (1971).
- 51) K.T.D. De Silva, D. King, and G.N. Smith, *Chem. Comm.*, 908-909, (1971).
- 52) W.P. Blackstock, R.T. Brown, and G.K. Lee, *Chem. Comm.*, 910-911, (1971).
- 53) O. Tanaka, *Yakugaku Zasshi*, **105**, 323 (1985).
- 54) G. Baudouin, F. Tillequin, M. Bert and M. Koch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 3-4, (1986).
- 55) R. Kaschnitz and G. Spiteller, *Monatsh. Chem.*, **96**, 909, (1965).

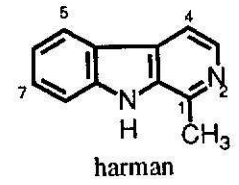
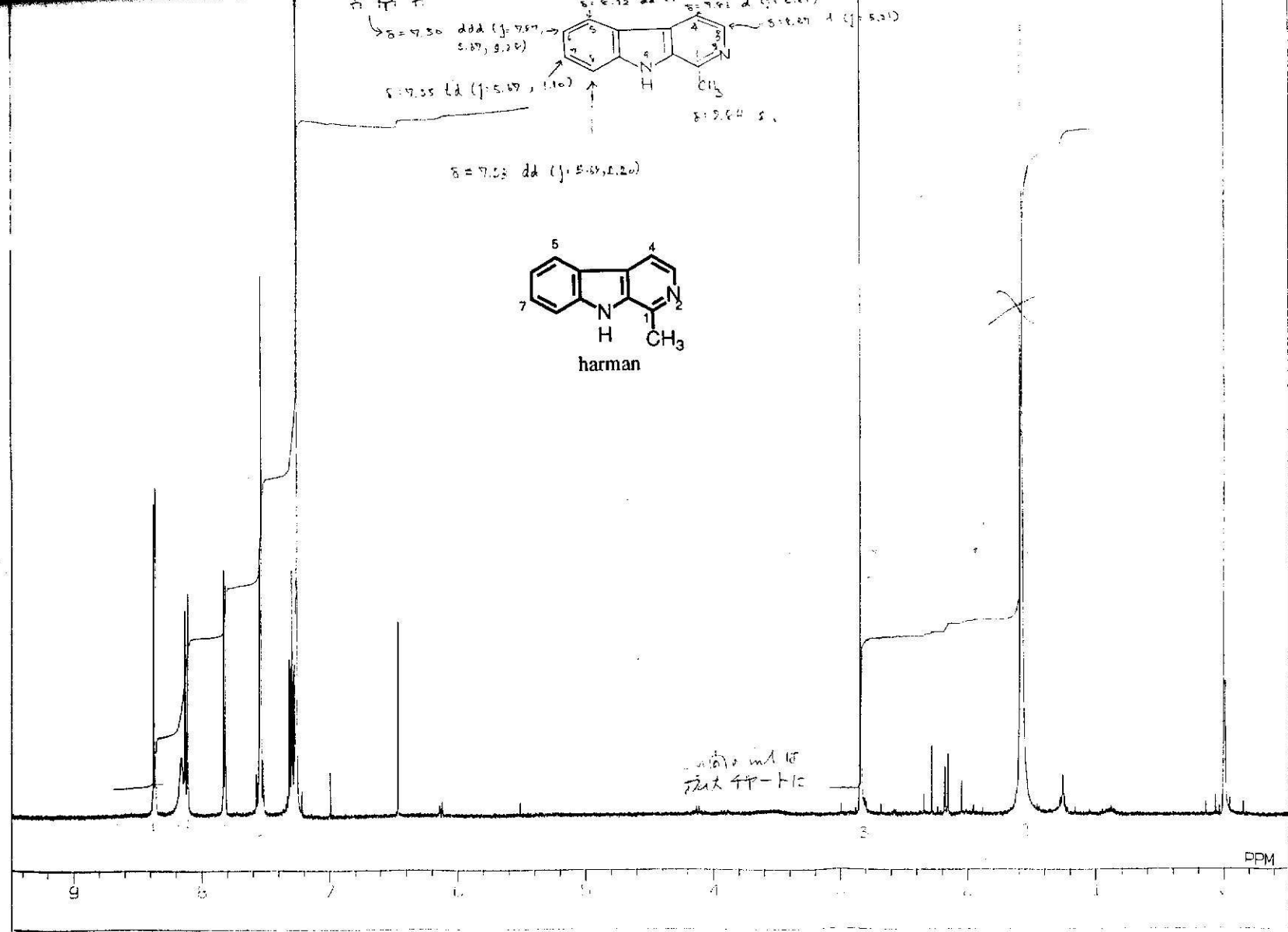
- 56) G.M.T. Robert, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, C. Jolles, A. Jousselin and H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.*, **46** (5), 694-707, (1983).
- 57) S. Subhadhirasakul, H. Takayama, N. Aimi, D. Ponglux and S. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**(7), 1427-1431, (1994)
- 58) H. Takayama, S. Subhadhirasakul, J. Mizuki, M. Kitajima, N. Aimi, D. Ponglux and S. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**(9), 1957-1959, (1994)
- 59) S. Subhadhirasakul, H. Takayama, Y. Miyabe, N. Aimi, D. Ponglux and S. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, **42** (12), 2645-2646, (1994)
- 60) D. Ponglux, S. Wongseripipatana, S. Subhadhirasakul, H. Takayama, M. Yokota, K. Ogata, C. Phisalapong, N. Aimi and S. Sakai, *Tetrahedron*, **44** (16), 5075-5094, (1988).
- 61) S. Subhadhirasakul, N. Aimi, H. Takayama, D. Ponglux and S. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.*, **42**(4), 991-993, (1994).

ภาคผนวก

OBNUC 1H
 OBFRQ 399.65 MHz
 OBSET 125.00 kHz
 OBFIN 10300.0 Hz
 PW1 5.0 us
 POINT 65536
 SCANS 200
 DUMMY 0
 FREQU 6002.4 Hz
 FILTR 6000 Hz
 ACQTM 5.459 sec
 PD 3.000 sec
 RGAIN 25
 BF 0.10 Hz
 EXMOD SGNON
 IRFIN 10300.0 Hz
 IRRPW 30 us
 IRATN 0
 TEMP 27.0 c
 DFILE S400H
 SLVNT CDCL3
 SPEED 15 Hz
 XE 4000.0000 Hz
 XS 1000.0000 Hz
 COMNT SANAN (RS-B) S930

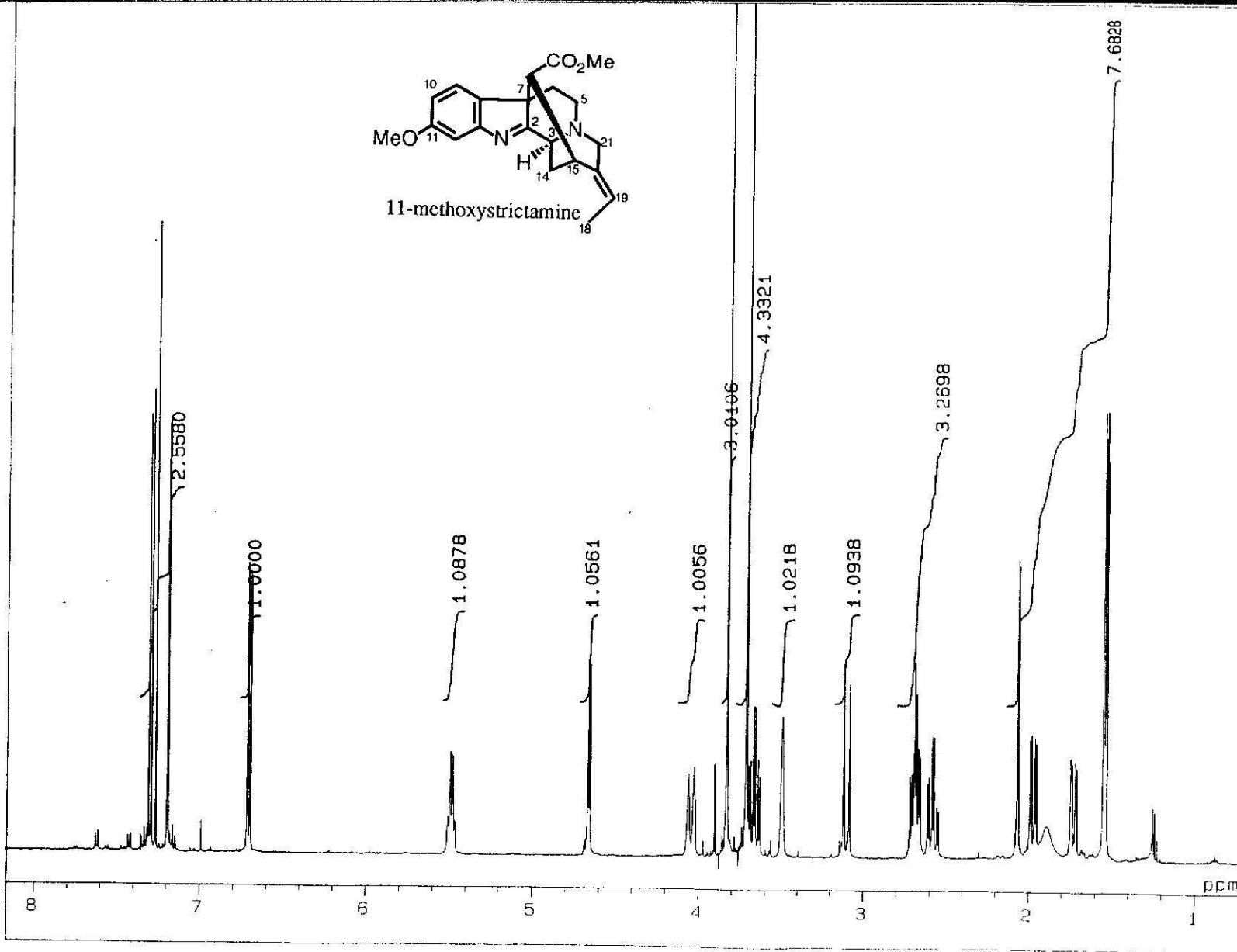
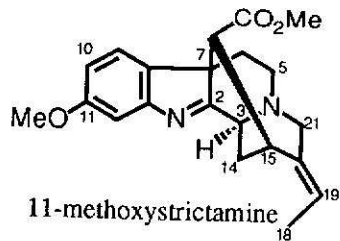
OPERATOR: *Z.P.S.*

144



integration and list peak list





10-SEP-1992 10:58:14.76

DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANAN-RSS4

COMNT : RSS4
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32758
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 32
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0950 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 17

PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFREQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 24.5 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

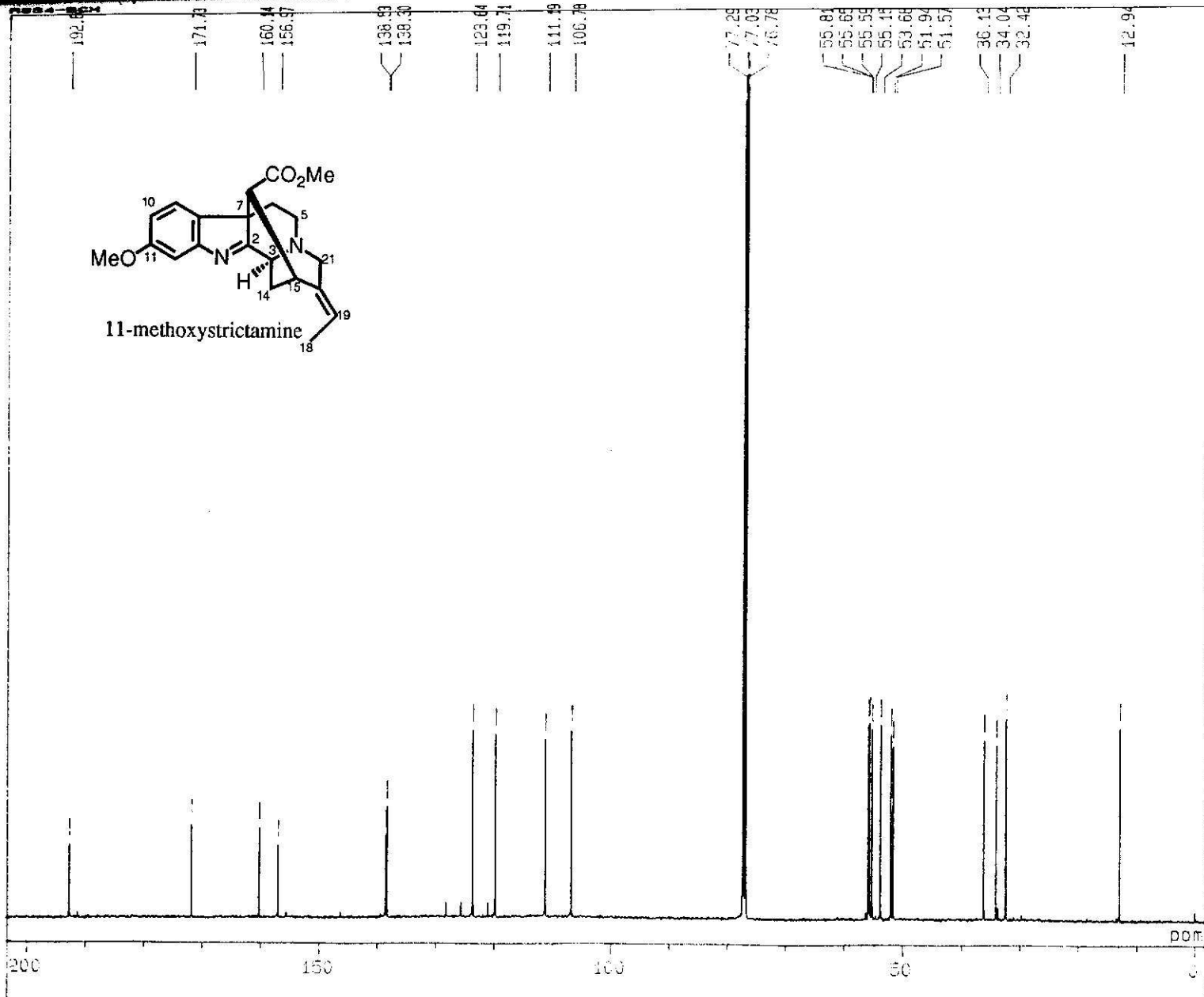
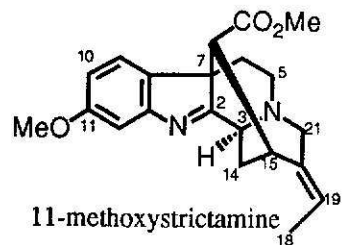
RESOL : 0.24 Hz
 SF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 3723.63 Hz
 XS : 691.65 Hz

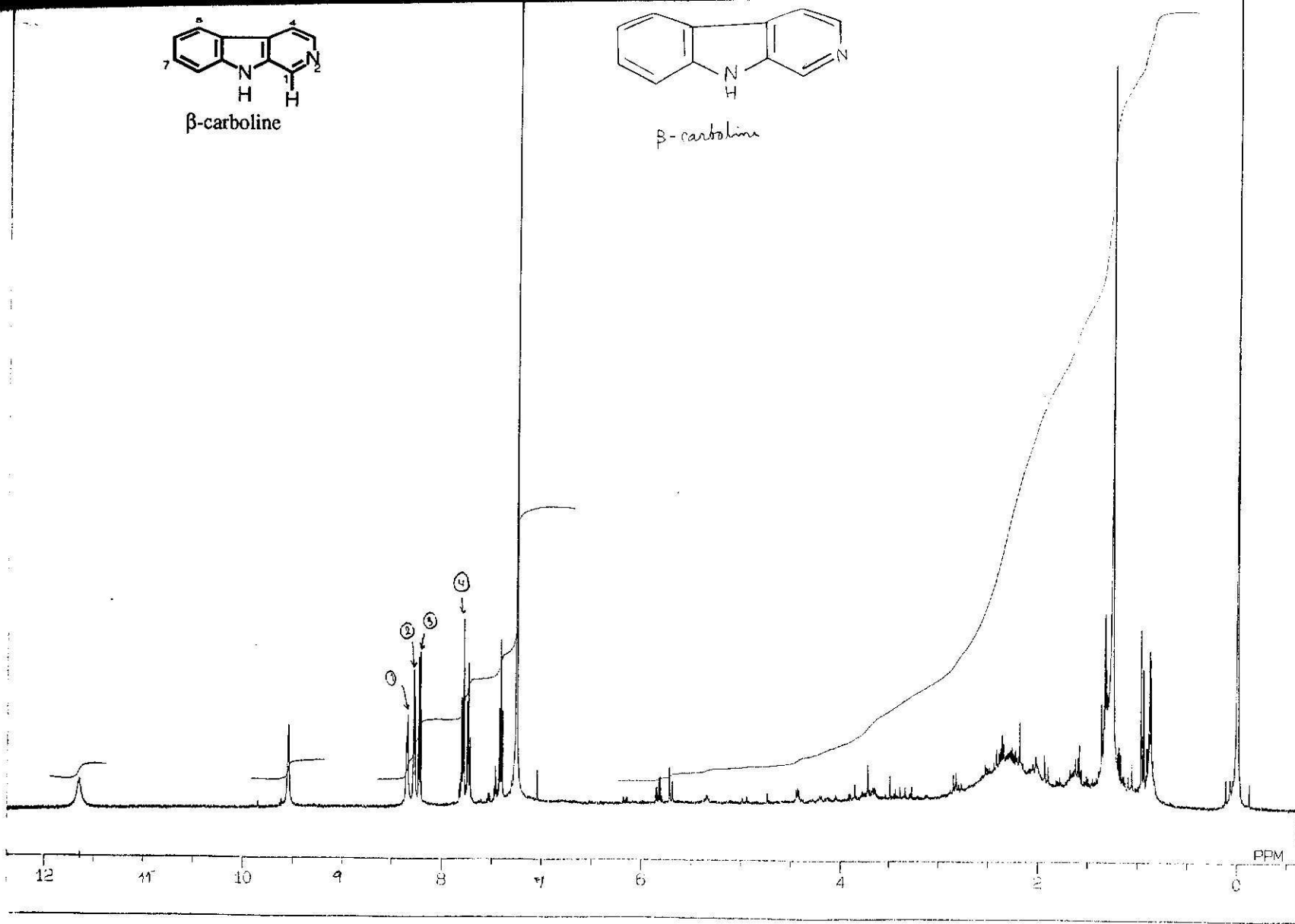
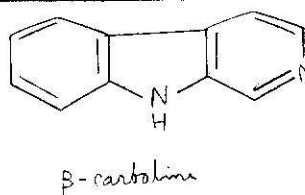
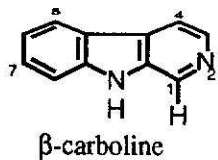
operator

DFILE : ALPHA
SFIL : YKSANAN-RSS4BCM

COMNT : RSS4-BCM
EXMCD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQ : 30030.03 Hz
SCANS : 12000
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1923 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23
PWI : 4.45 usec

GENUC : 13C
CBFRQ : 125.65 MHz
CBSET : 127732.63 Hz
IRNUC : 1H
IRFR : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRAPW : 50.0 usec
IRBP1 : 19
IRBP2 : 6
IRANS : 0
ADBIT : 16
CTEMP : 24.6 c
CSPED : 12 Hz
SLVNT : CDCL3
RESOL : 0.46 Hz
BF : 2.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 25797.43 Hz
XS : -139.56 Hz
operator H.T.





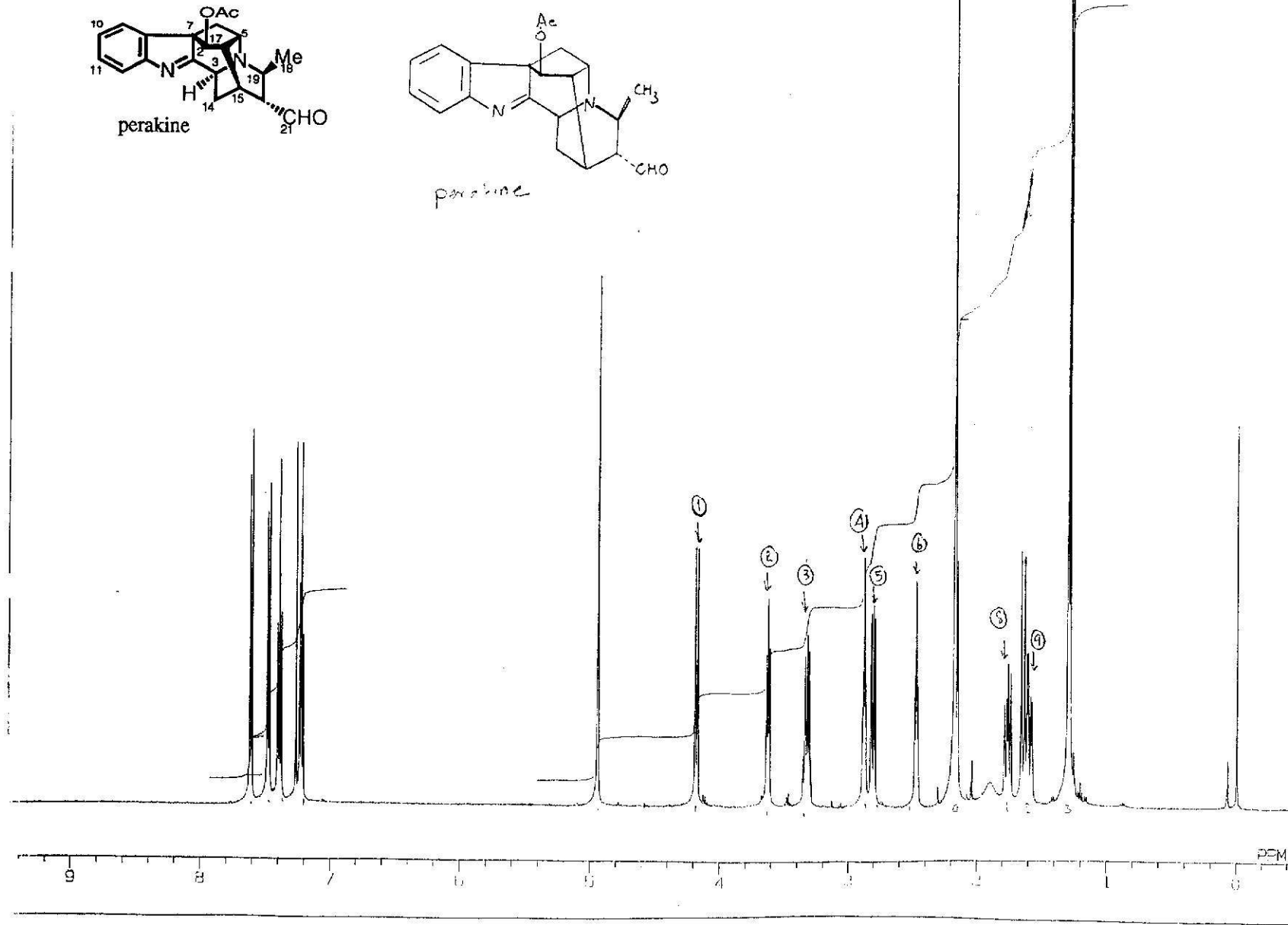
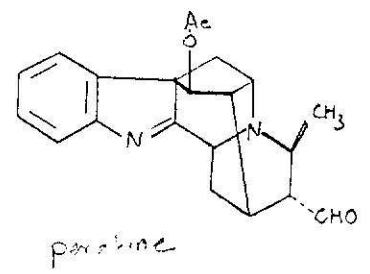
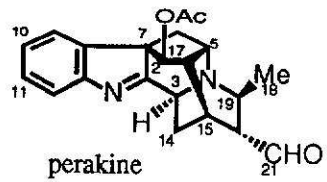
*****GSX500*****
 OBNUC 1H
 OBFRQ 500.00 MHz
 OBSET 153.00 kHz
 OBFIN 10557.0 Hz
 PW1 2.8 us
 POINT 65536
 SCANS 1000
 DUMMY 1
 FREQU 9009.0 Hz
 FILTR 9000 Hz
 ACQTM 3.637 sec
 PD 2.000 sec
 RGAIN 25
 RF 0.10 Hz
 EXMOD S6N0N
 IRFIN 10157.0 Hz
 IRRPW 50 us
 IRATN 100
 TEMP. 25.0 c
 DFILE R711H
 SLVNT CDCL3
 XE 6500.0000 Hz
 XS 700.0000 Hz
 YG 25.00
 YG2 30.0000
 COMNT Sanan (RSS-3) R74

147

OPERATOR: *[Signature]*

decoupling 4ヶ所
 お願いいたします。
 (①~④)



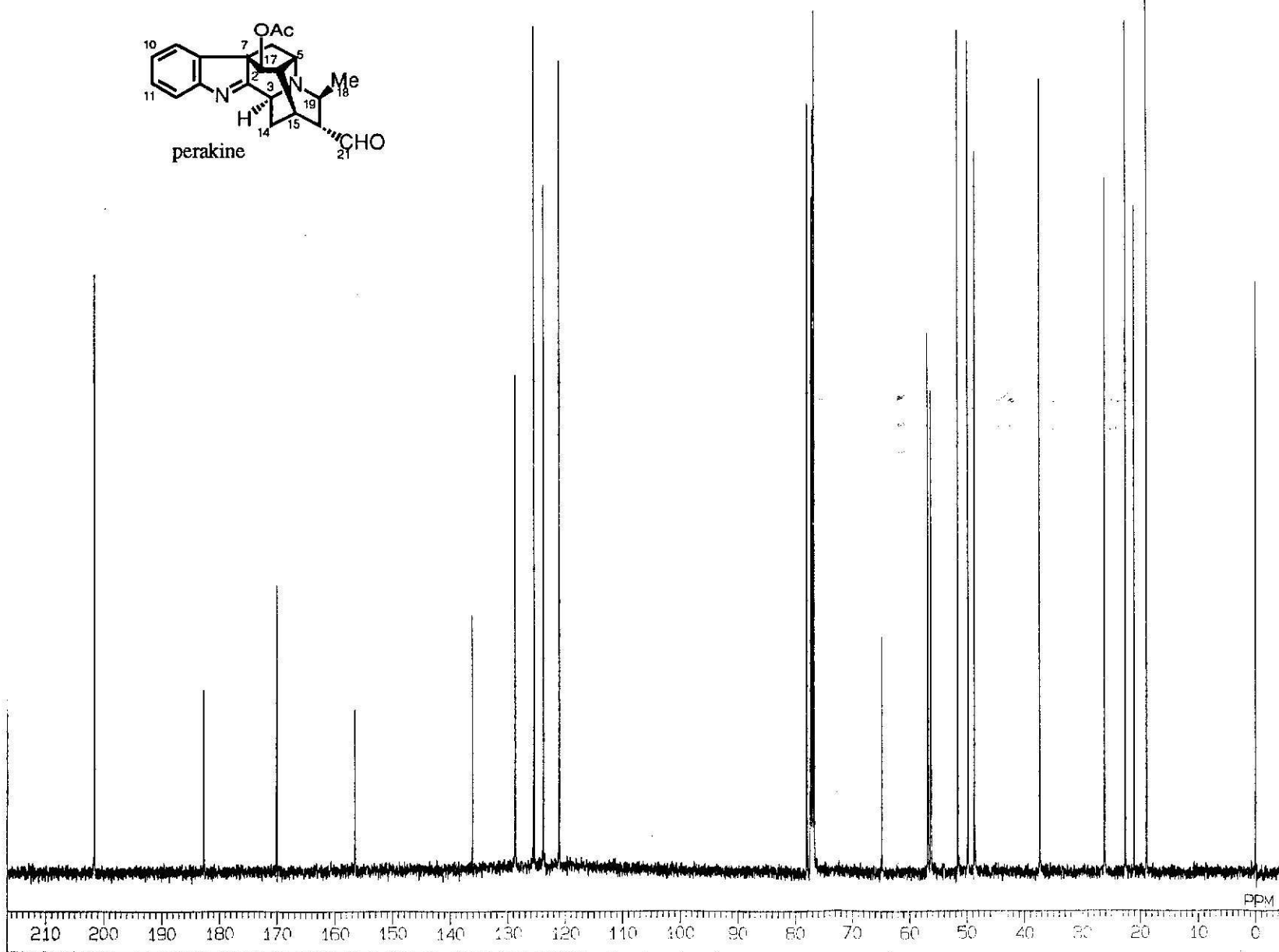
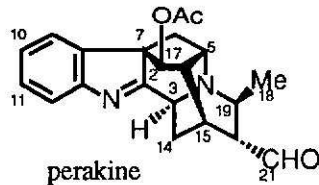


 OBNUC 1H
 OBFRQ 500.00 MHz
 OBSET 153.00 kHz
 OBFIN 10557.0 Hz
 PW1 2.9 us
 POINT 65536
 SCANS 80
 DUMMY 1
 FREQU 9009.0 Hz
 FILTR 9000 Hz
 ACQTM 3.637 sec
 PD 2.000 sec
 RGAIN 12
 BF 0.10 Hz
 EXMCD SGNON
 IRFIN 10157.0 Hz
 IRRPW 50 us
 IRATN 100
 TEMP. 25.0 c
 DFILE R704H
 SLVNT CDCL3
 XE 5000.0000 Hz
 XS 1400.0000 Hz
 YG 10.00
 YG2 12.0000
 COMNT Sanan (RSS-2) R74

148

OPERATOR: *T. Hara*

decoupling 10ヶ所
 お願いします。
 (①~⑩)



 OBNUC 13C
 OBFFG 125.65 MHz
 OBSET 120.00 kHz
 OBFIN 10365.2 Hz
 PW1 5.5 us
 POINT 32768
 SCANS 3596
 DUMMY 4
 FREQU 35211.3 Hz
 FILTR 17600 Hz
 ACQTM 0.465 sec
 PD 1.000 sec
 RGAIN 25
 BF 1.00 Hz
 EXMOD SGCMLP
 IRFIN 10157.0 Hz
 IRRPW 60 us
 IRATN 19
 TEMP. 27.0 c
 DFILE 912780M
 SLVNT CDCL3
 XE 28000.0000 Hz
 XS 1800.0000 Hz
 YG 2.00
 YG2 1.9971
 COMNT SANAN (RSS-2, COM) S14

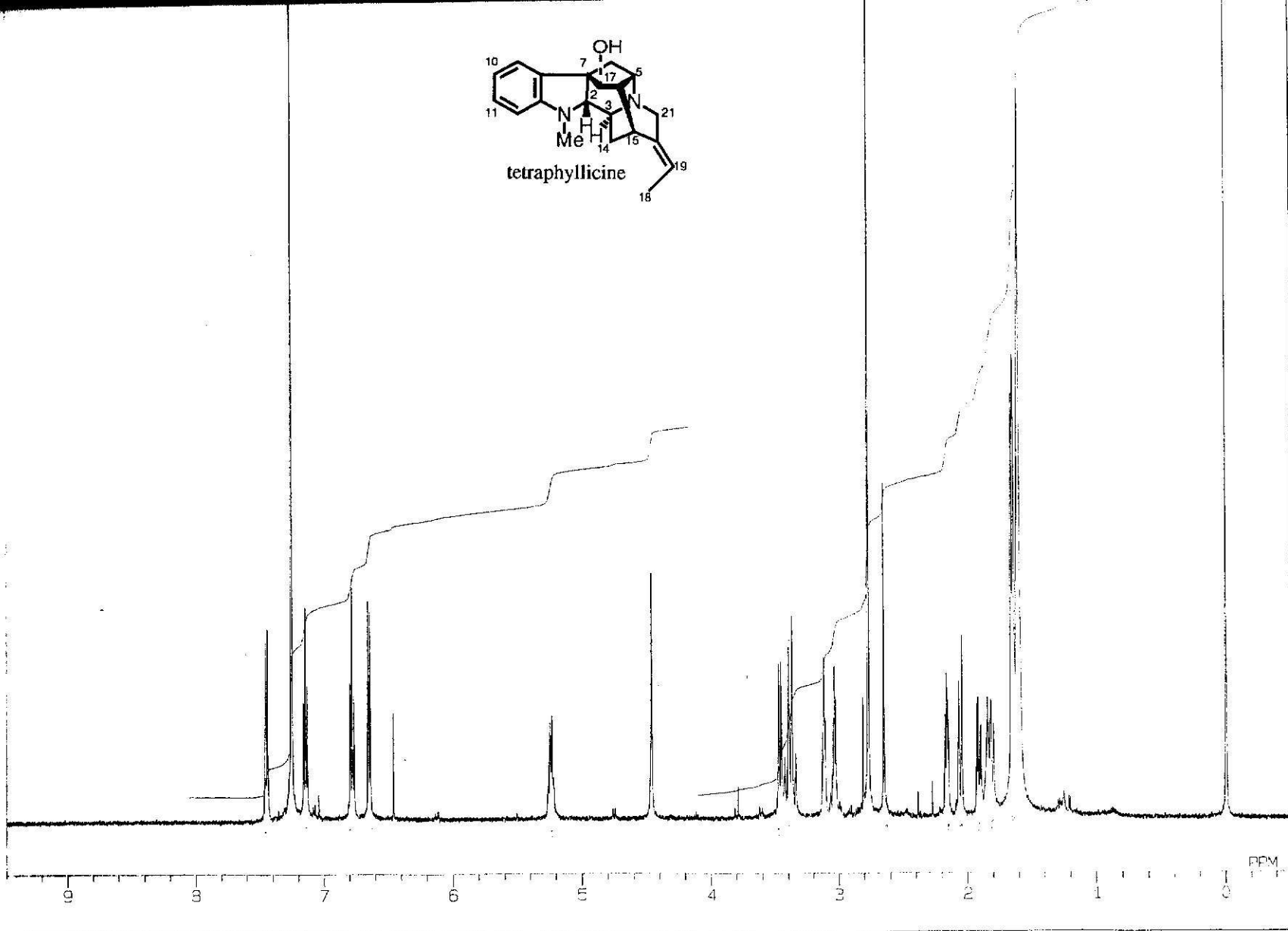
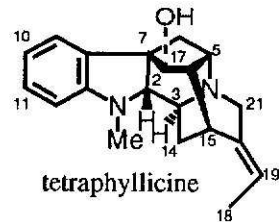
149

OPERATOR: *[Signature]*

[Handwritten mark]

OBNUC 1H
 OBFREQ 500.00 MHz
 OBSET 153.00 kHz
 OBFIN 10557.0 Hz
 PW1 2.8 us
 POINT 65536
 SCANS 200
 DUMMY 1
 FREQU 9009.0 Hz
 FILTR 9000 Hz
 ACGTM 3.637 sec
 PD 2.000 sec
 RGAIN 24
 BF 0.10 Hz
 EXMCD SGNON
 IRFIN 10157.0 Hz
 IRRPW 50 us
 IRATN 100
 TEMP. 25.0 C
 DFILE S0901H
 SLVNT CDCL3
 XE 5000.0000 Hz
 XS 1400.0000 Hz
 YG 10.00
 YG2 13.1980
 COMNT SANAN (RS-10) S98

150

OPERATOR. *31 S*

31
 S
 31
 S

DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANAN-FLEXICORINE

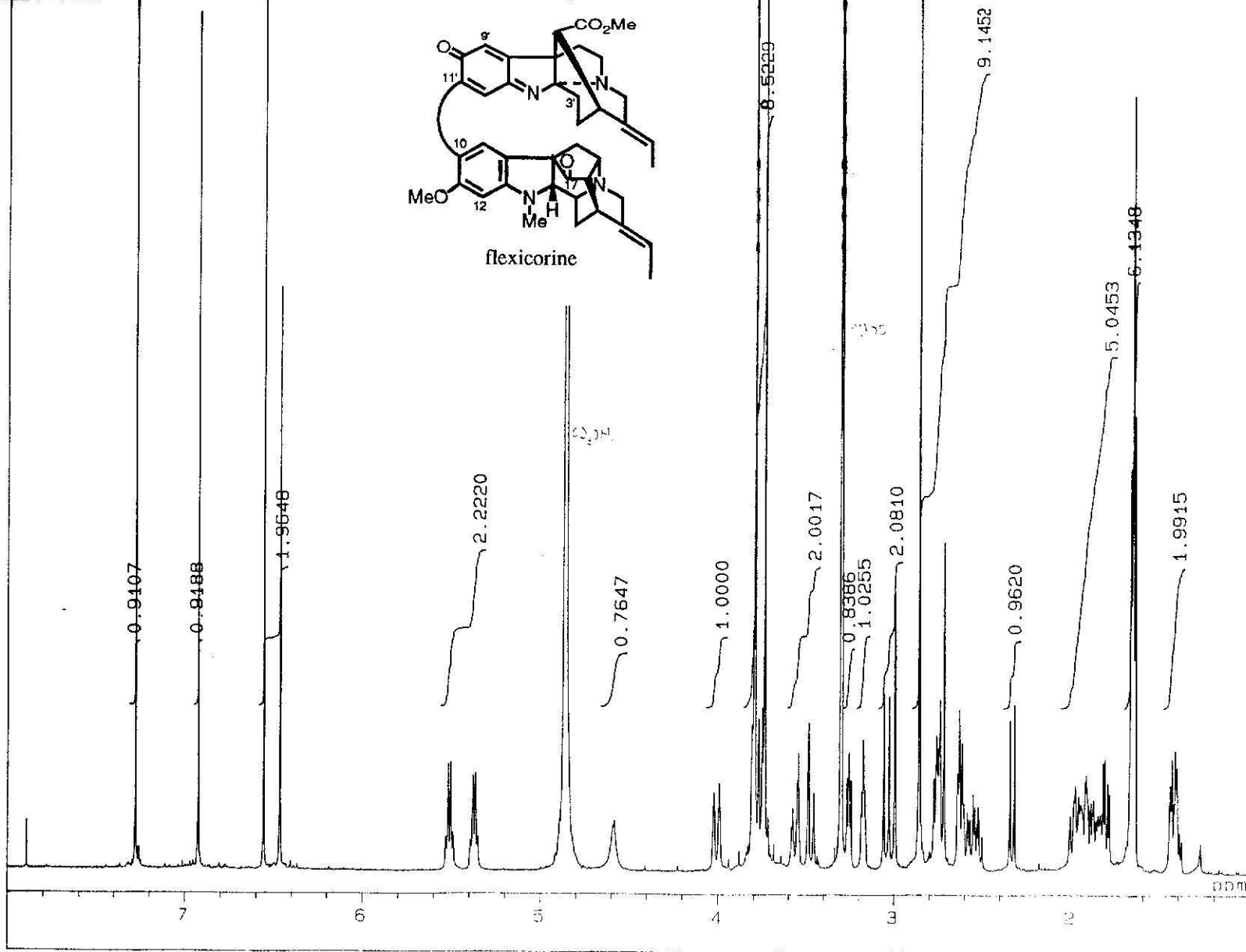
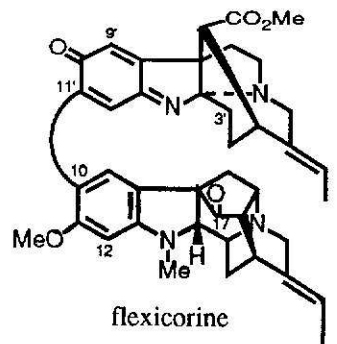
COMNT : Flexicorine
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 64
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 16
 PW1 : 5.50 usec

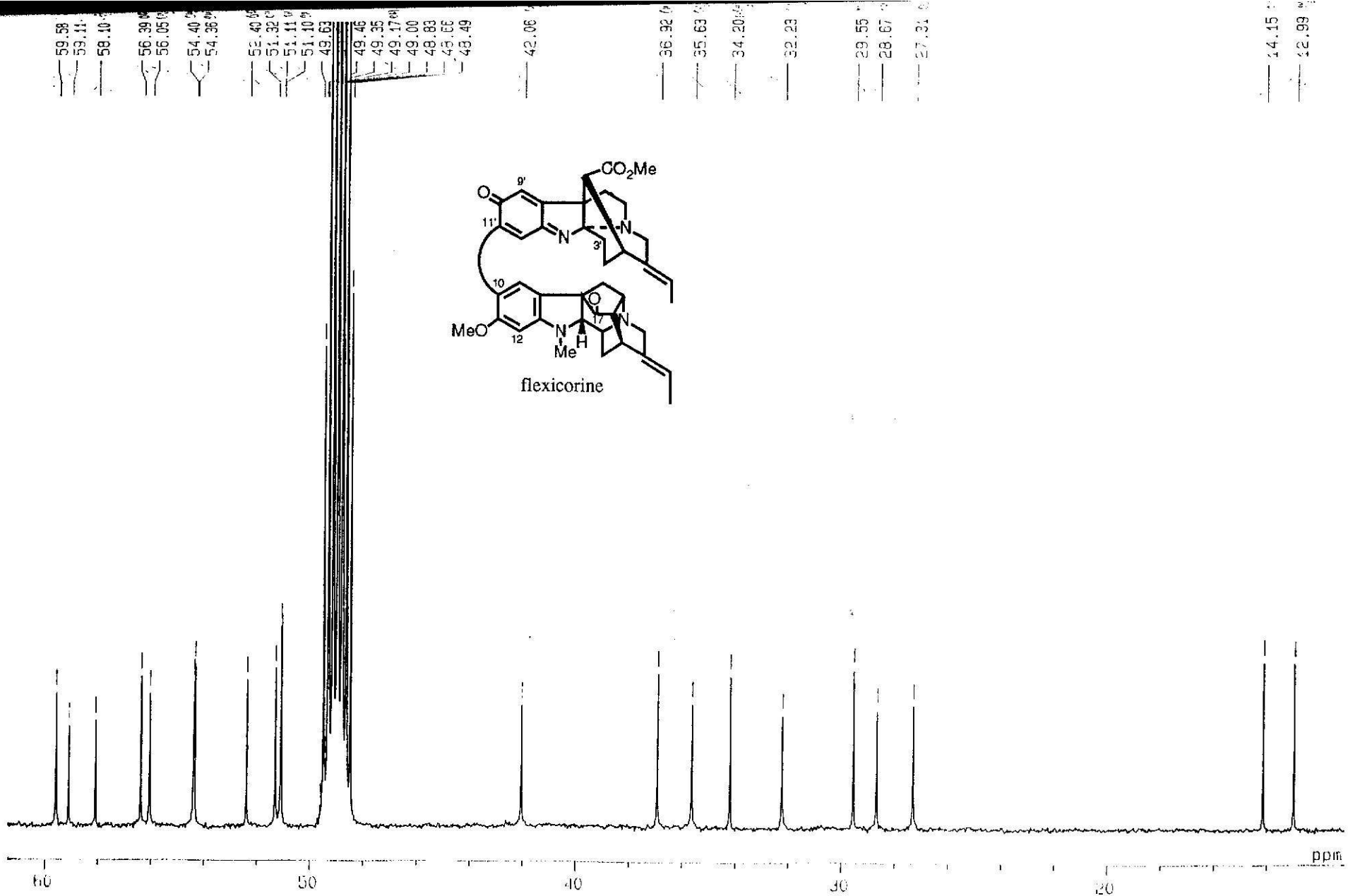
OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

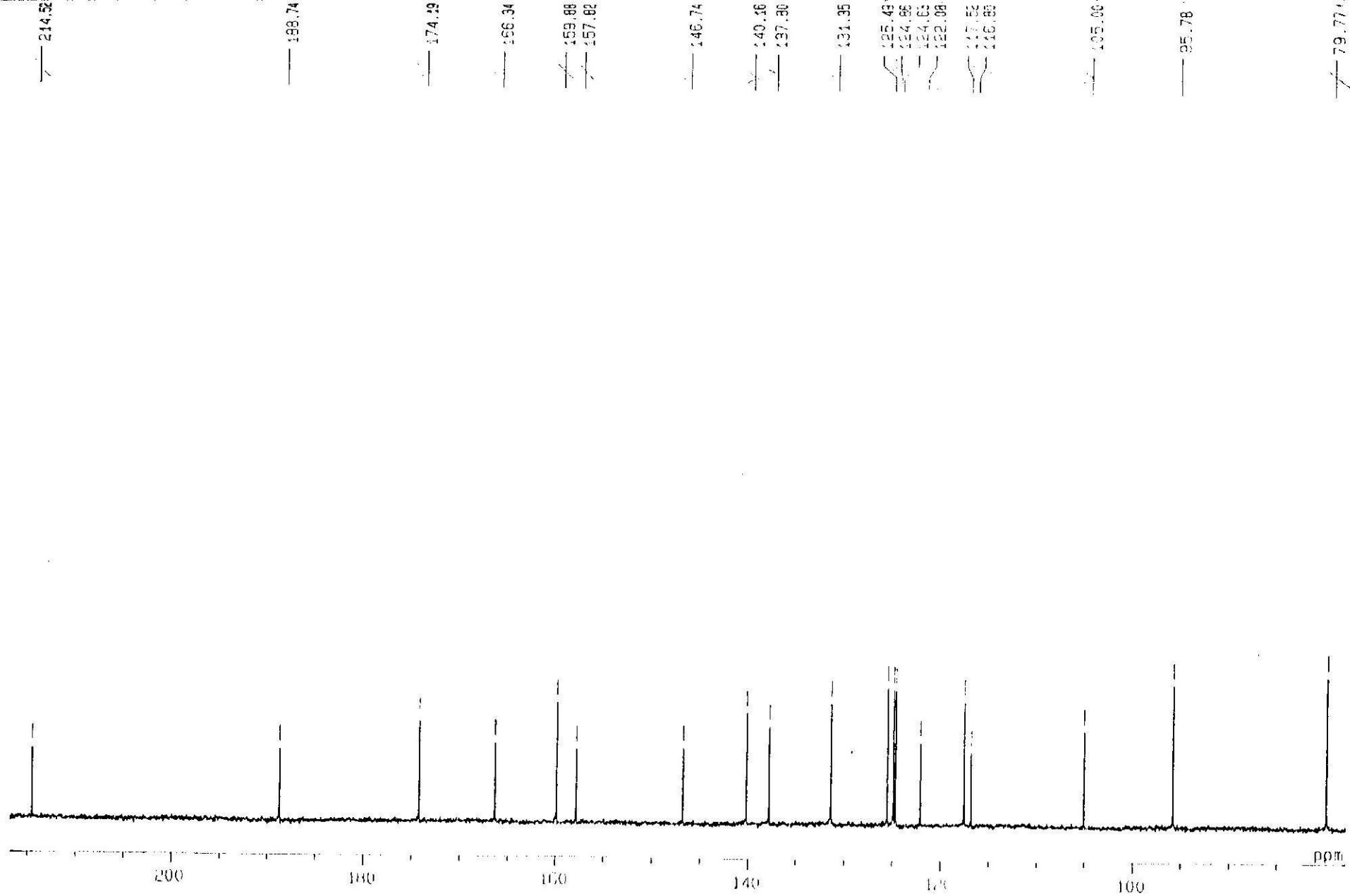
IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

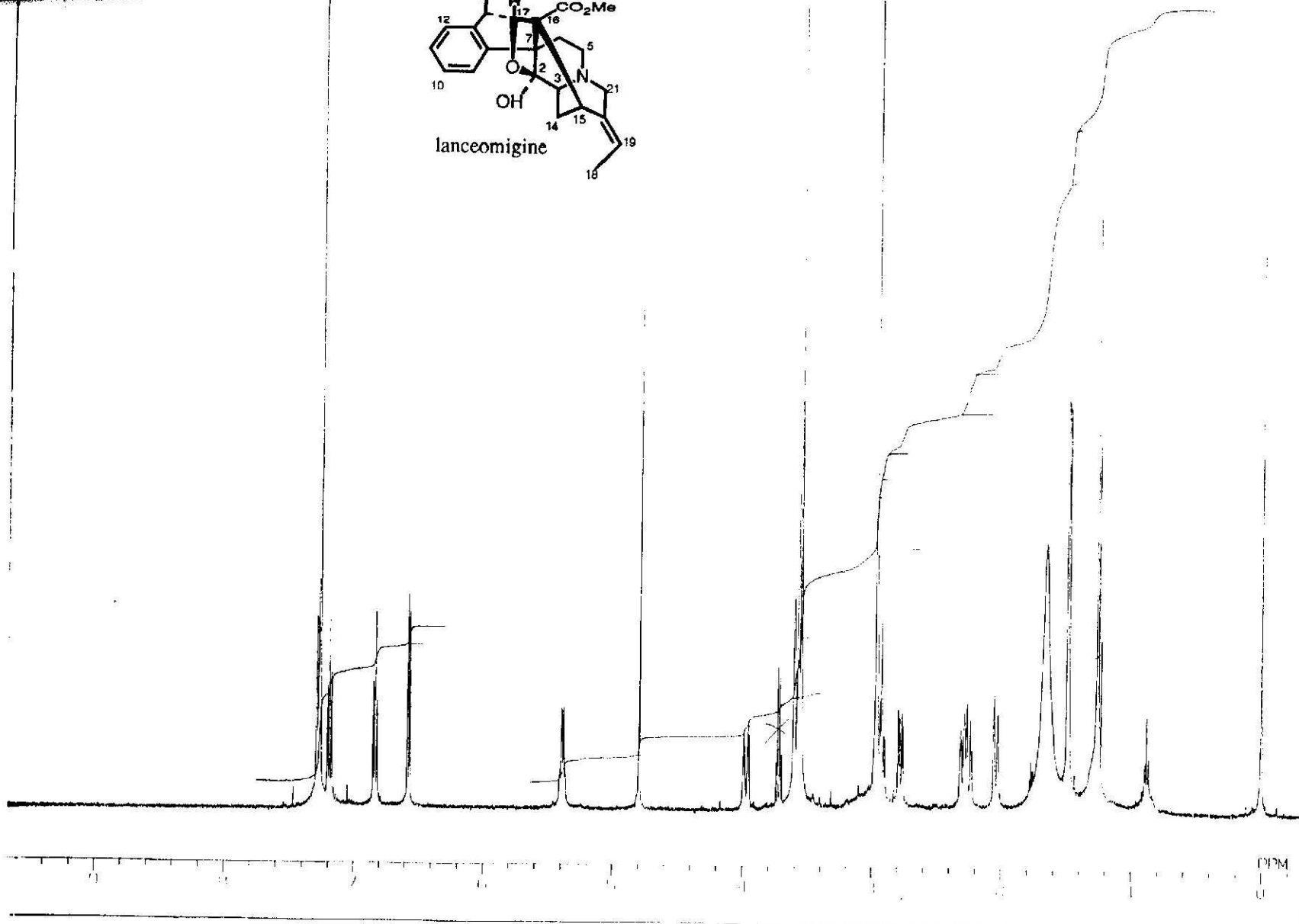
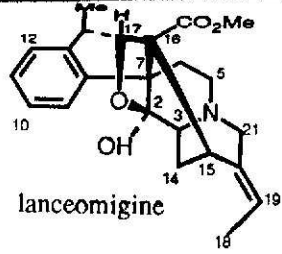
ADBIT : 16
 CTEMP : 23.3 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CD300

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 3.30 ppm
 XE : 3500.73 Hz
 XS : 660.03 Hz
 operator









***** 9SX500 *****

OBNUC 1H

OBFRQ 500.00 MHz

OBSET 153.00 kHz

OBFIN 10557.0 Hz

PW1 6.5 us

POINT 65536

SCANS 48

DUMMY 1

FREQU 9009.0 Hz

FILTR 9000 Hz

ACQTM 3.637 sec

PD 2.000 sec

RGAIN 21

BF 0.10 Hz

EXMOD SGNON

IRFIN 10157.0 Hz

IRPPW 50 us

IRATN 100

TEMP. 25.0 c

DFILE R495H

SLVNT CDCL3

XE 5000.0000 Hz

XS 1300.0000 Hz

YG 8.00

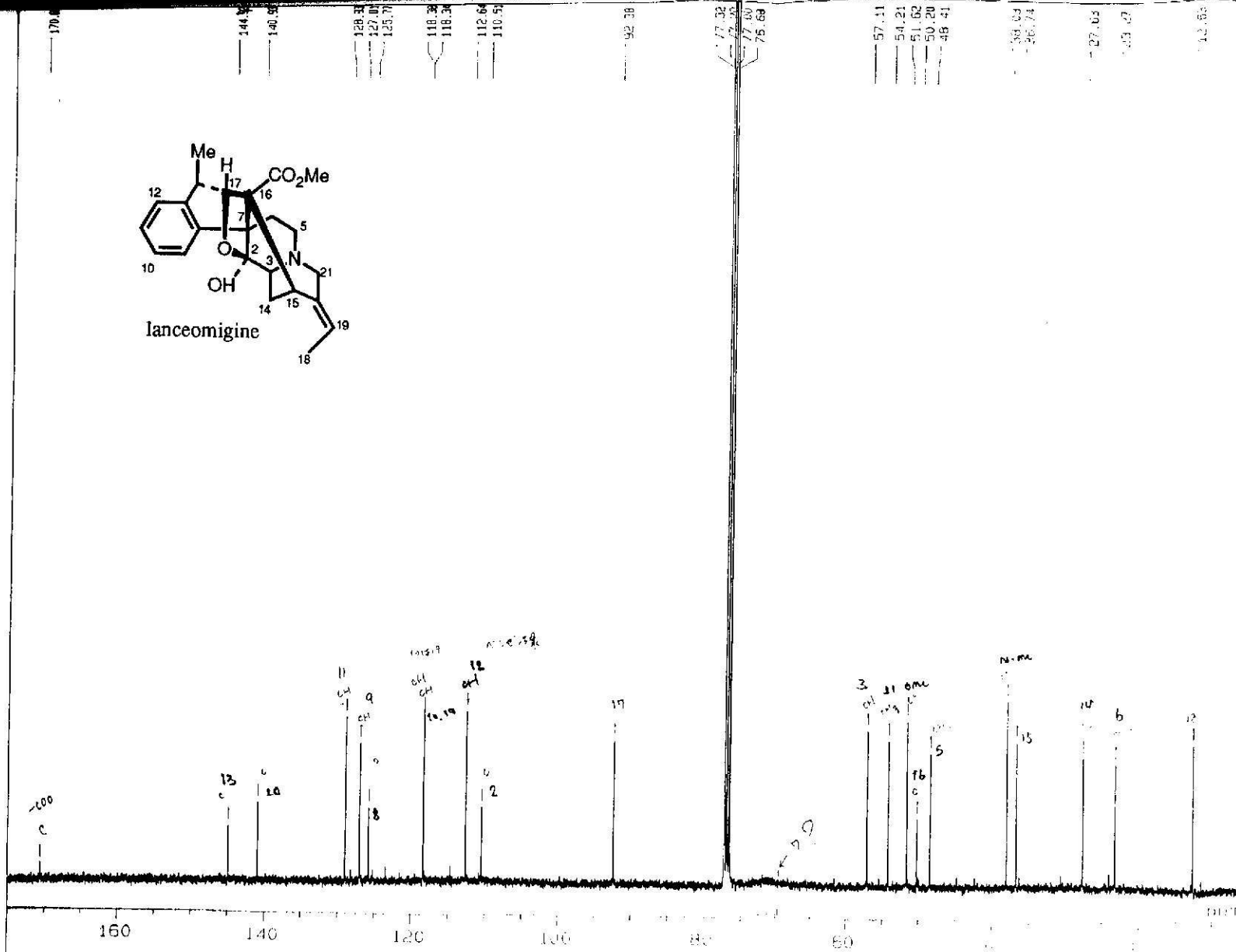
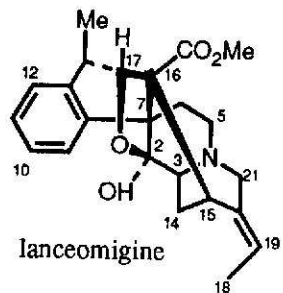
Y62 3.5000

COMNT Sanan (RS-14) R465

OPERATOR *Sanan*

Sanan 945H
古原 昭一

(9-3)
 子カサ
 せん



```

15-OC -1994 12: 55: 38.79
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
CBNUC : 13C
OBFRQ : 100.40 MHz
OBSET : 135500.00 Hz
PW1 : 4.55 usec
POINT : 65536
SAMPO : 65536
TIMES : 3200
SCANS : 2918
DUMMY : 4
FREQY : 27100.27 Hz
FILTR : 13550 Hz
ACQTM : 2.4183 sec
DEACT : 10.00 usec
DELAY : 14.76 usec
PC : 1.3000 sec
ADBIT : 16
RGAIN : 23
IRNUC : 1H
IRFRQ : 399.65 MHz
IRSET : 134500.00 Hz
IRRPW : 45.0 usec
IRATN : 511
IRRNS : 0
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
SF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
XE : 17046.01 Hz
XS : 1027.18 Hz
REFVL : 77.00 ppm
OFILE : ALPHA
MENUF : YK-BCM
SHMFL : TH540
LKSET : 61679.1 Hz
LKLEV : 200
LGAIN : 20
LKPHS : 237.66 deg
LKSIG : 1381
CTEMP : 23.9 c
CSPED : 7 Hz
FIELD : -13424
  
```

DFILE : ALPHA
 SFIL : YKSANANTR522
 COMNT : TRS-2-2
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 32
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PJ : 3.0000 sec
 RGAIN : 15

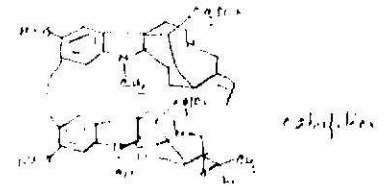
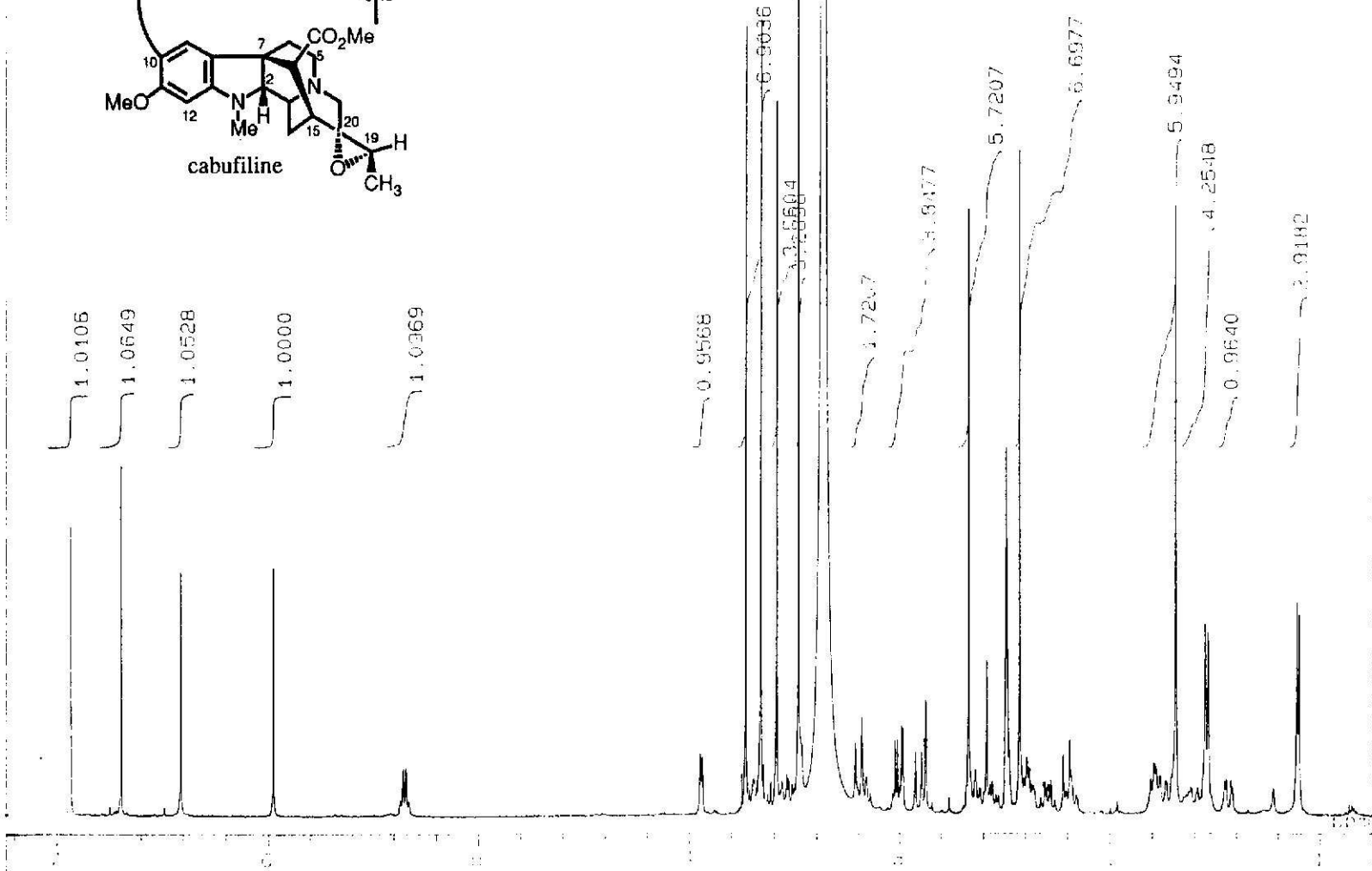
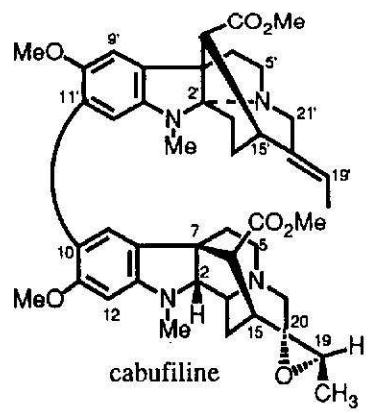
Pw1 : 5.50 usec

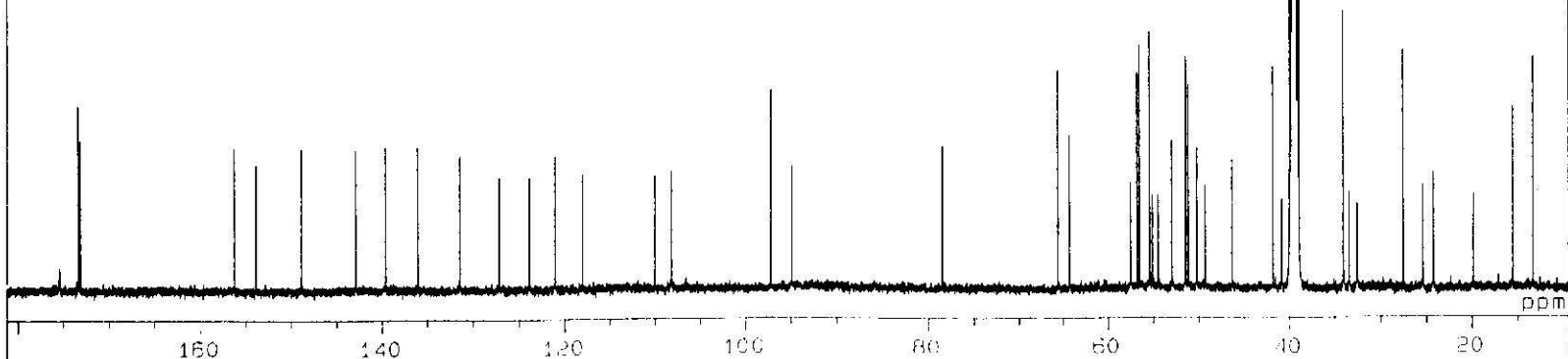
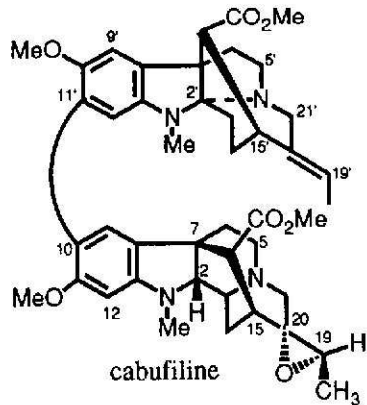
QSFREQ : 1H
 QSFREQ : 500.00 MHz
 QSFSET : 162829.00 Hz

INUC : 1H
 IFFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 TRBP1 : 25
 IRBP2 : 5
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : DMSO

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 2.49 ppm
 XE : 3244.87 Hz
 XS : 909.79 Hz
 operator





DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANTRS22BCM

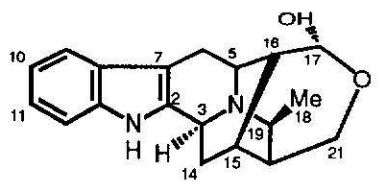
COMNT : TRS-2-2 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 24000
DUMMY : 4
ACGTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 4.85 usec

GBNUC : 13C
GBFREQ : 125.65 MHz
GBSET : 127762.65 Hz

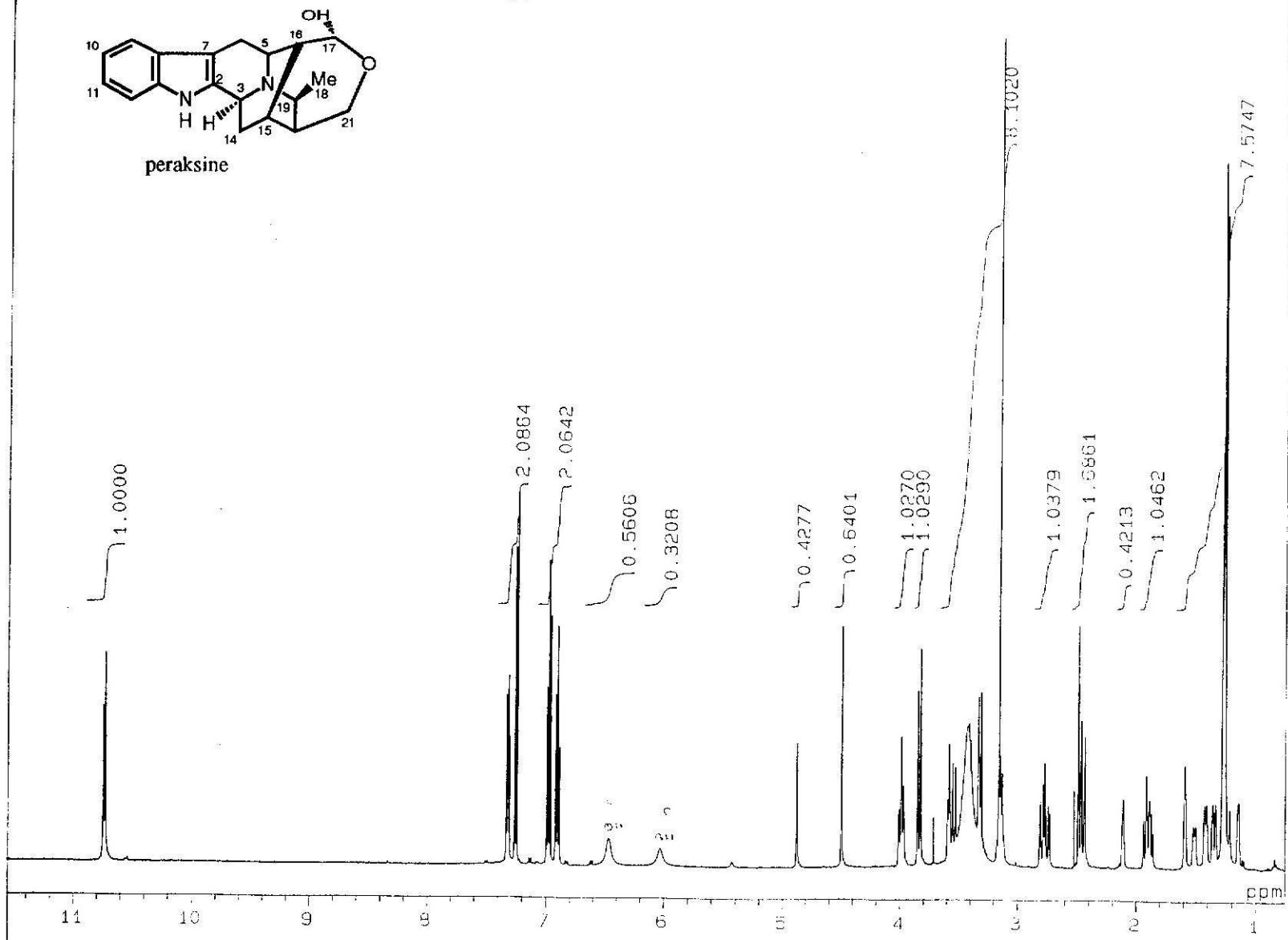
IRNUC : 1H
IRFREQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 28.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : DMSO

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
PEFVL : 39.50 ppm
XE : 21604.70 Hz
XS : 419.50 Hz
operator



peraksine



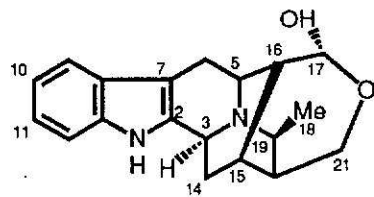
DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANTRS10
 COMNT : TRS-10
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 18
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 15
 PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

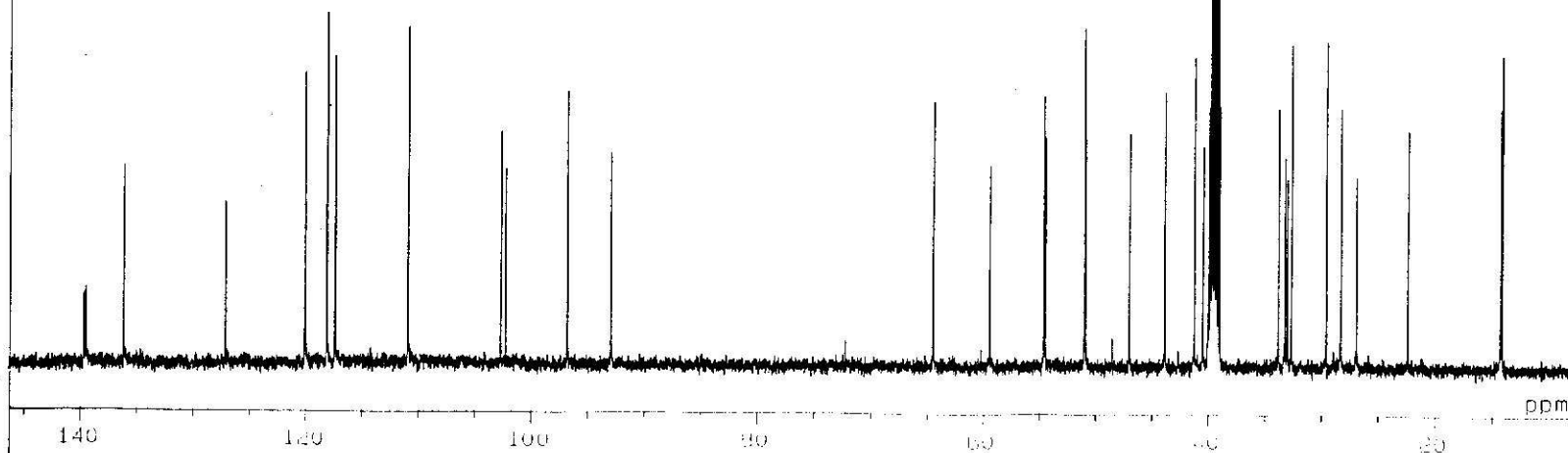
IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.00 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 22.7 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : DMSO

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 2.49 ppm
 XE : 5404.54 Hz
 XS : -170.04 Hz
 operator



peraksine



1-OCT-1993 09: 46: 33.82

DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANTRS10BCM

COMNT : 13C SINGL BCM YKTRS10
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 32768
 FREQU : 33898.31 Hz
 SCANS : 1280
 DUMMY : 4
 ACQTM : 0.9667 sec
 PD : 1.0333 sec
 RGAIN : 23

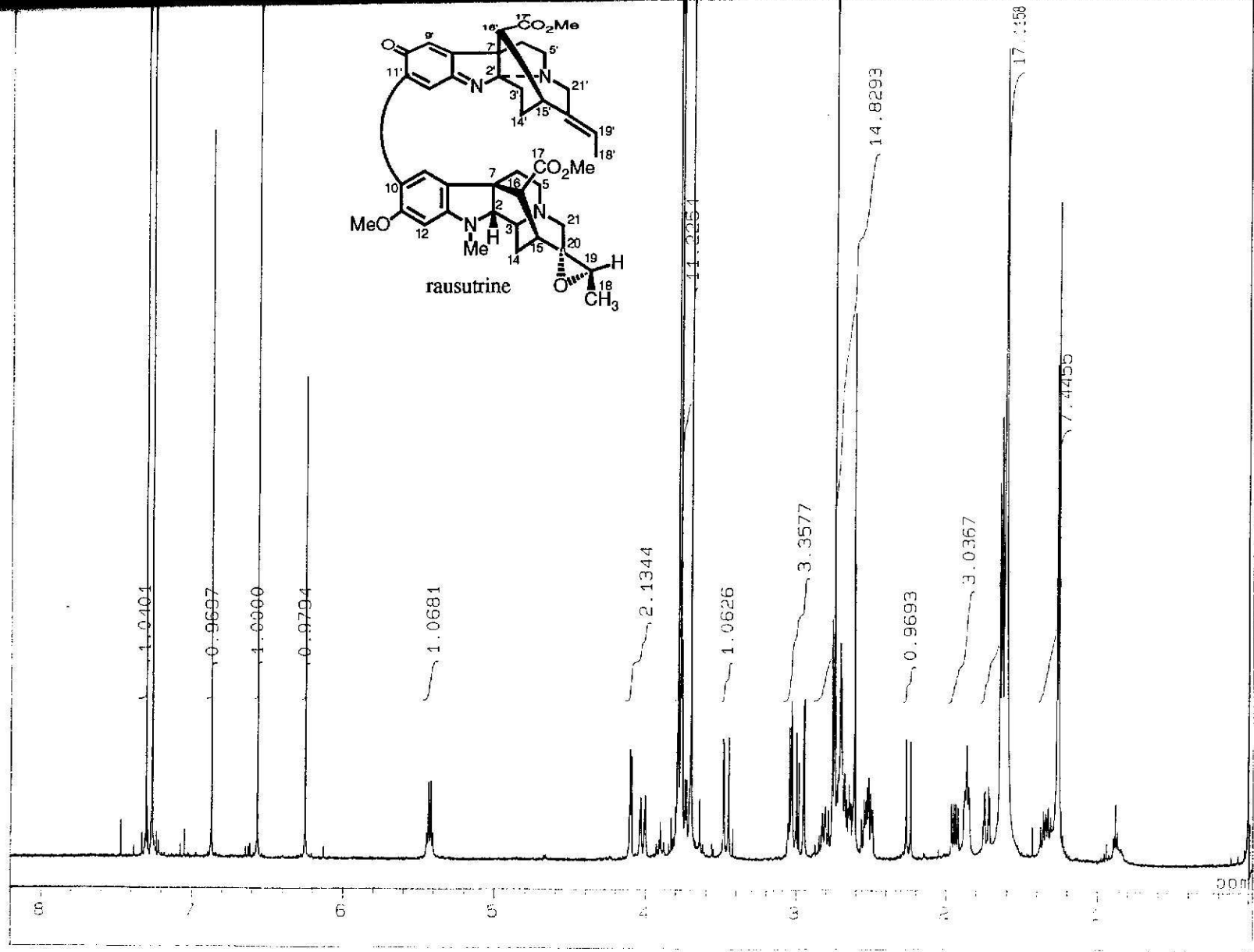
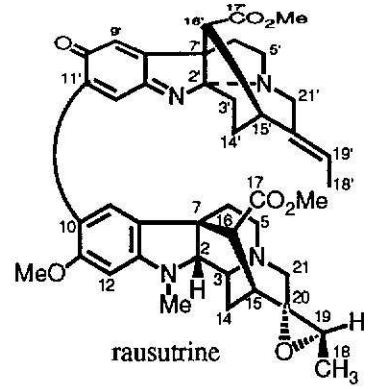
PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127958.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

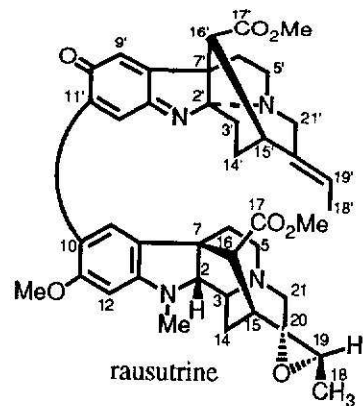
ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 14 Hz
 SLVNT : DMSO

RESOL : 1.03 Hz
 BF : 1.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 39.50 ppm
 XE : 17401.23 Hz
 XS : 2885.72 Hz
 operator



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANTRS14
 COMNT : TRS-14
 EXMOD : SINGL
 IARMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 64
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 20
 PW1 : 5.50 usec
 OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IAPPW : 50.0 usec
 IABP1 : 25
 IABP2 : 6
 IARNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 27.9 c
 CSPED : 14 Hz
 SLVNT : CDCL3
 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4117.19 Hz
 XS : 867.19 Hz
 operator

160



OFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANTRS14BCM

COMNT : TRS14 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 8000
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
OBFREQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

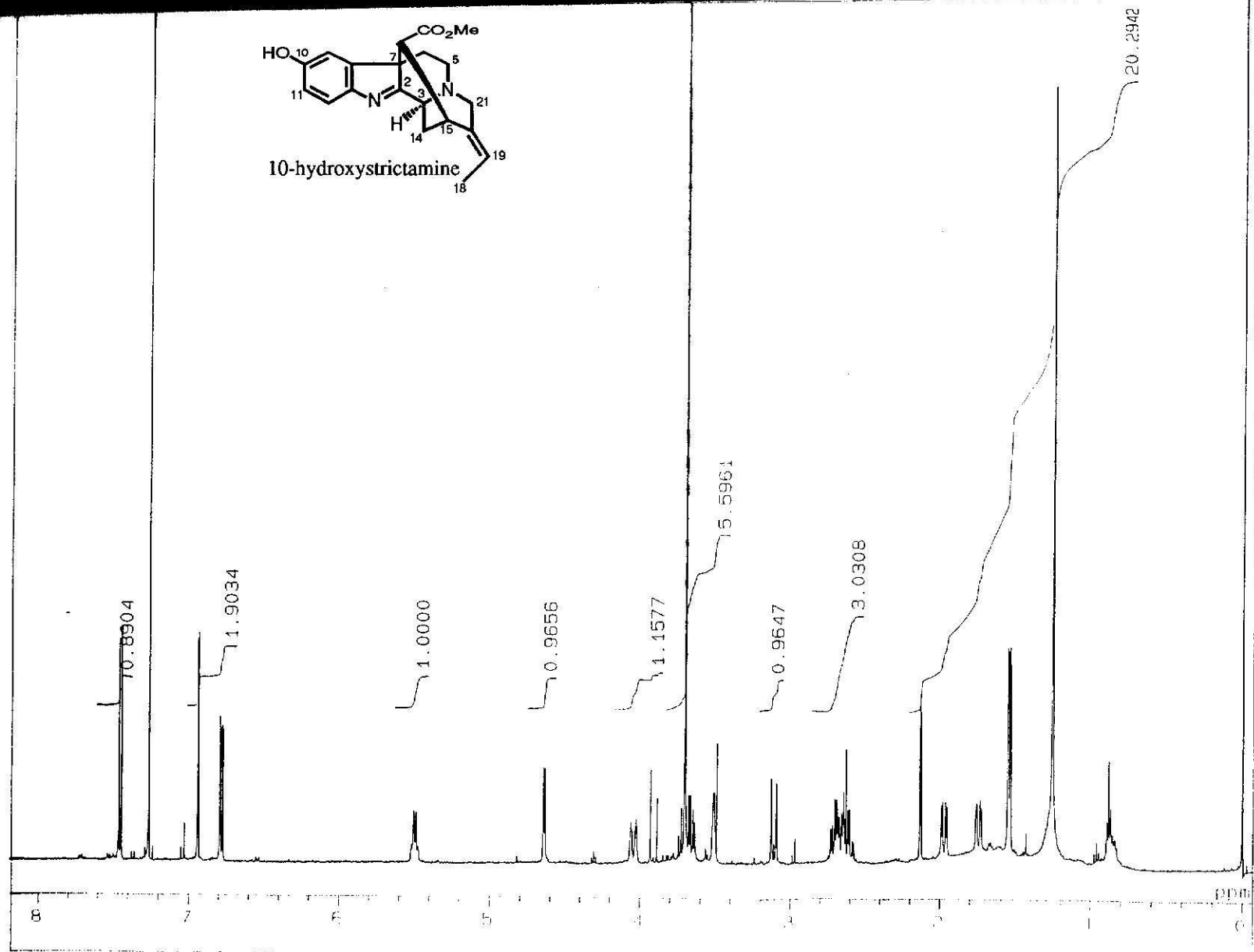
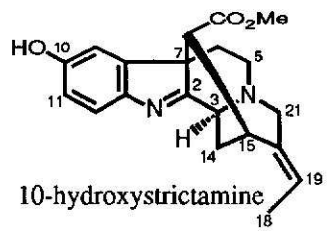
IRNUC : 1H
IRFREQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 25.9 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 30030.03 Hz
XS : 0.00 Hz

operator





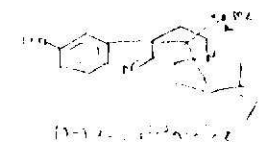
DFILE : ALPHA
 SF FILE : YKSANANTRS15
 COMNT : TRS15
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 56
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 20
 PW1 : 5.50 usec

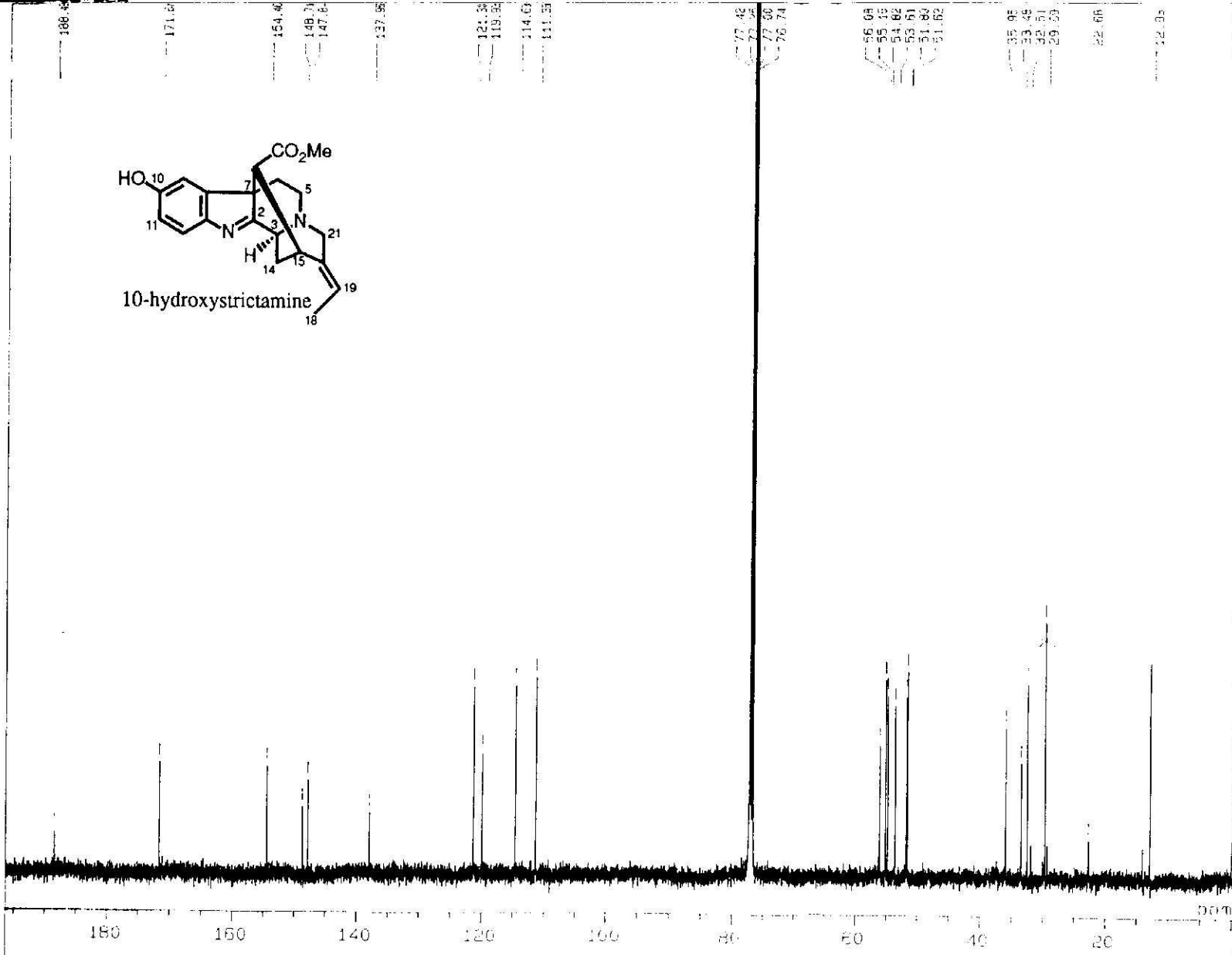
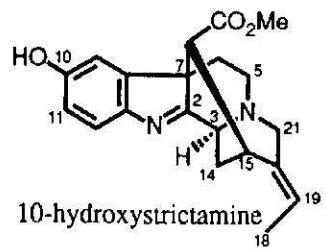
OBNUC : 1H
 OBFRO : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRO : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 22.2 c
 CSPED : 14 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4127.93 Hz
 XS : 883.06 Hz
 operator





SF FILE : ALPHA
 SF FILE : YKTRS151USR_E1S3
 COMNT : TRS-15 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 65536
 FREQU : 30030.03 Hz
 SCANS : 7200
 DUMMY : 8
 ACQTM : 2.1823 sec
 PD : 1.5000 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec

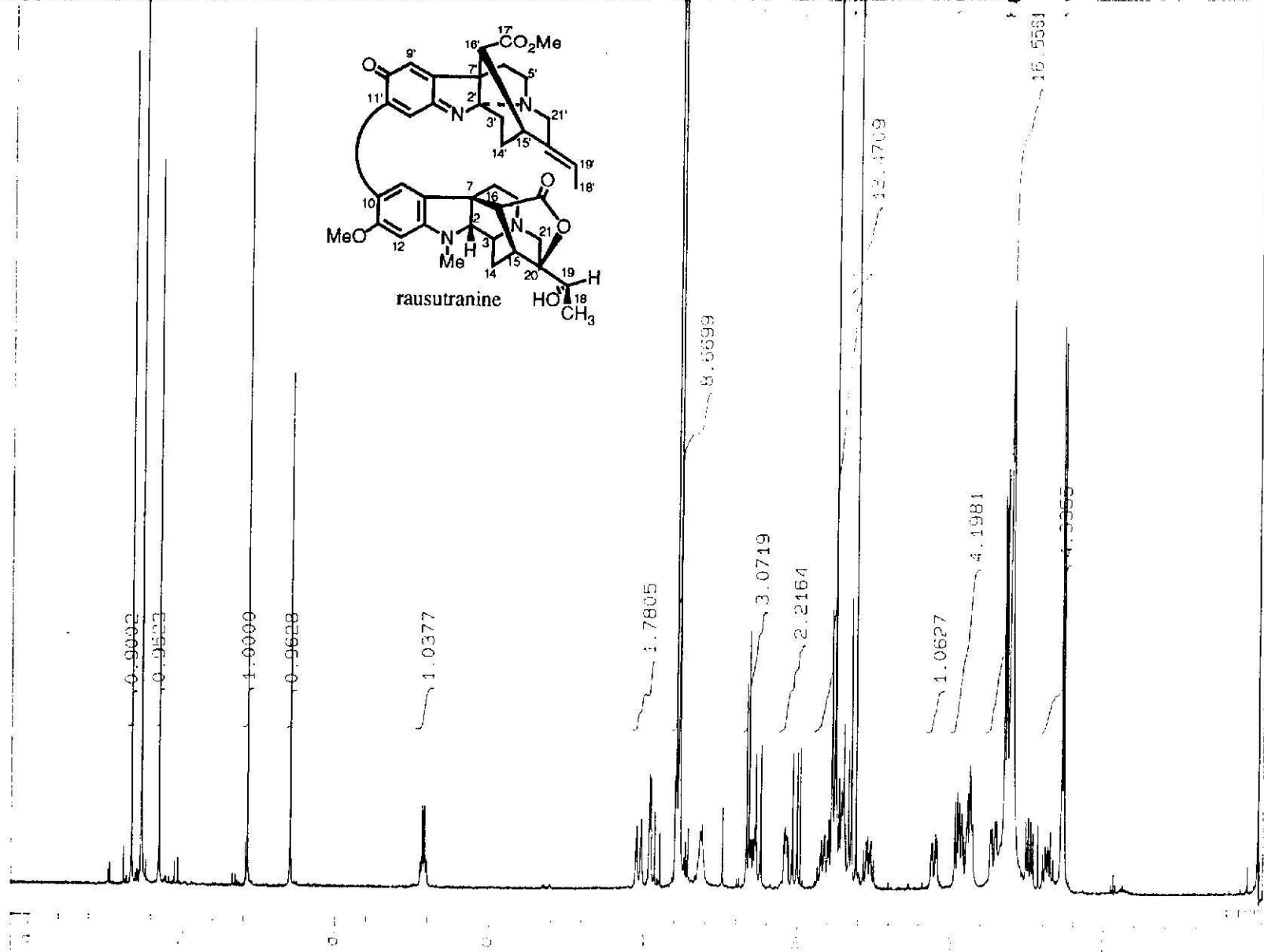
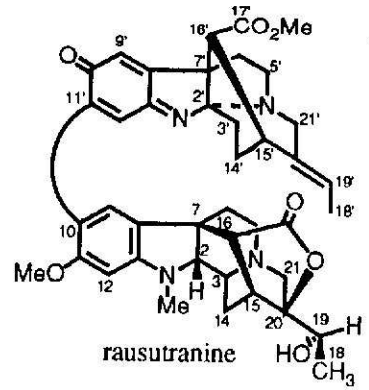
OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 0
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 23.9 c
 CSPED : 11 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
 BF : 1.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 77.00 ppm
 XE : 24759.56 Hz
 XS : 159.92 Hz

operator



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANTRS16
 COMNT : TRS-16
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 64
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 21
 PW1 : 5.50 usec

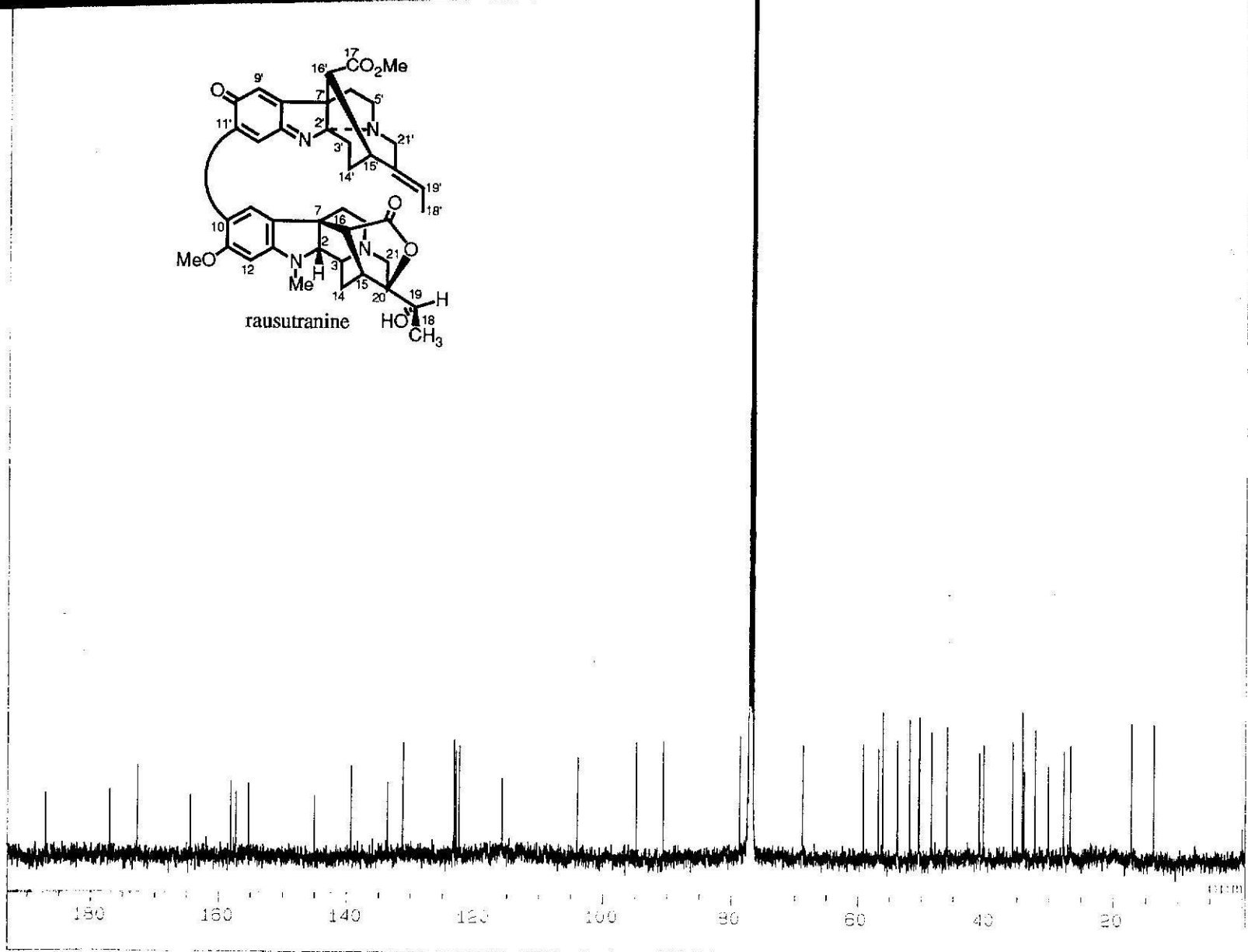
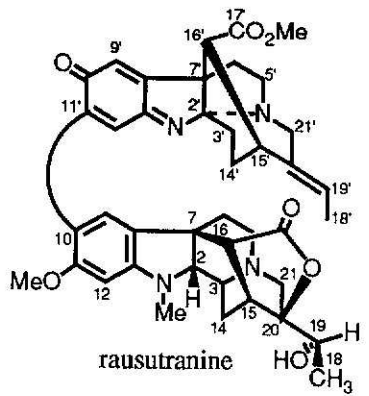
OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRAPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

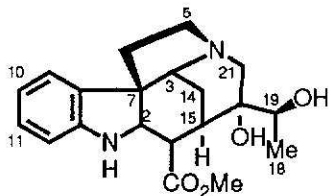
RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4074.71 Hz
 XS : 888.43 Hz

operator

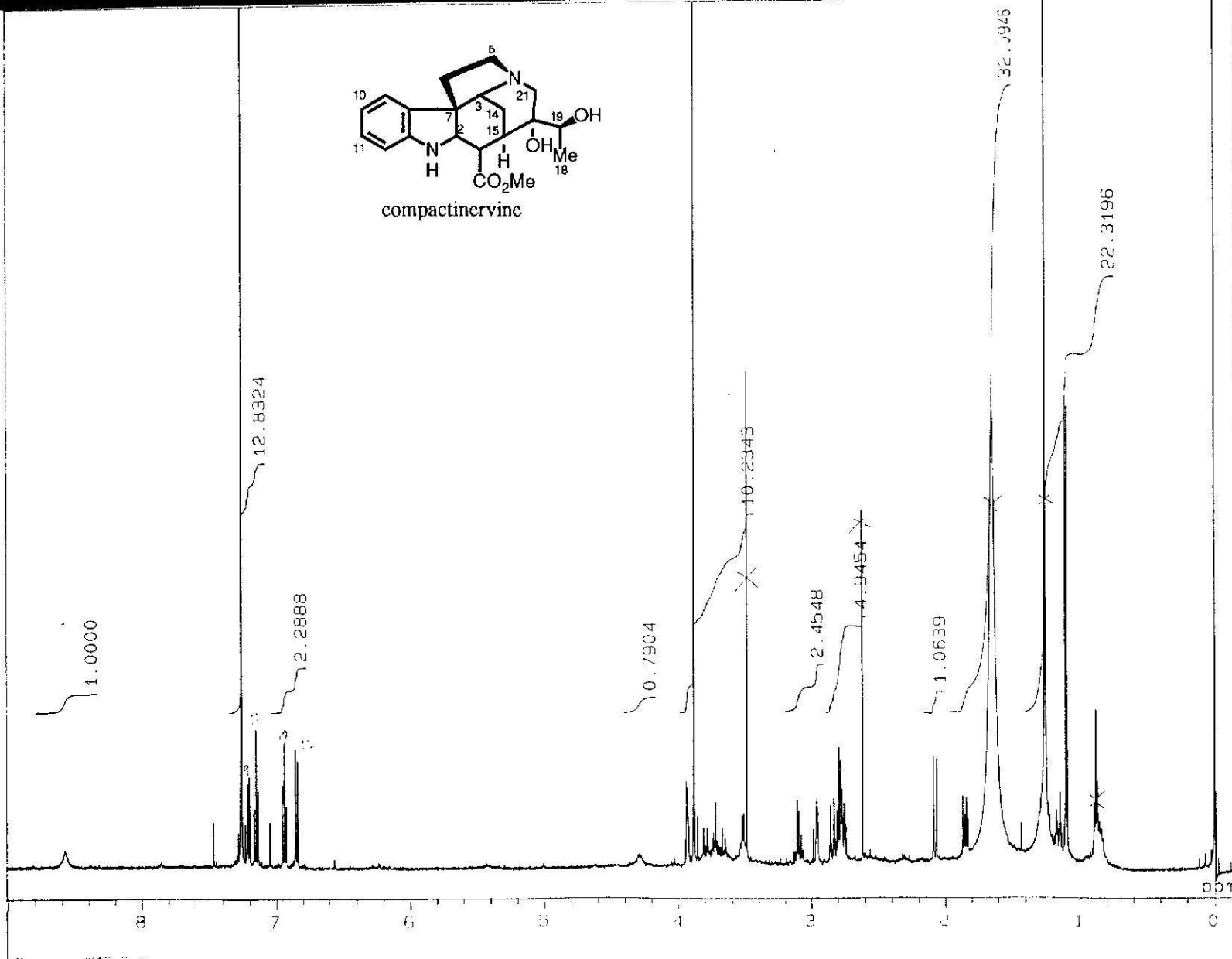


DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANTRS16BCM
 COMNT : TRS16 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 65536
 FREQU : 30030.03 Hz
 SCANS : 8000
 DUMMY : 4
 ACQTM : 2.1823 sec
 PD : 1.5000 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec
 OBNUC : 13C
 OBFREQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127782.65 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 0
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 26.1 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3
 RESOL : 0.46 Hz
 BF : 2.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 77.00 ppm
 XE : 24359.99 Hz
 XS : 359.70 Hz
 operator

165



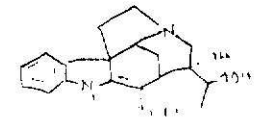
compactinervine

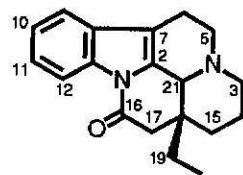


DFILE : ALPHA
 SF ILE : YKSNANTR518
 COMNT : TRS-18
 EXMOD : SINGL
 IRMCD : NON
 PCINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 128
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 23

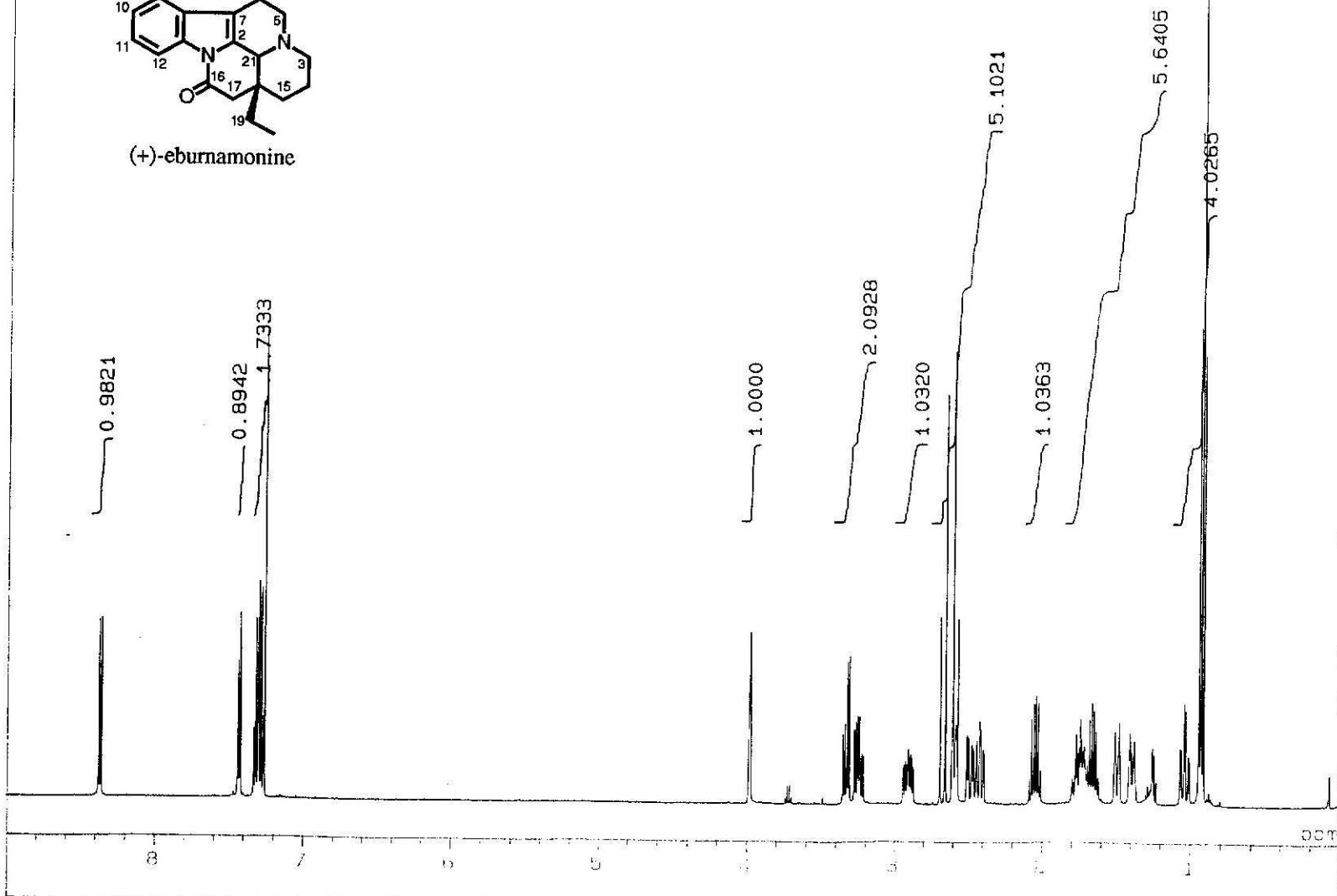
PW1 : 5.50 usec
 GBNUC : 1H
 GBFRQ : 500.00 MHz
 GBSET : 162829.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 22.5 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3
 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4595.95 Hz
 XS : 702.27 Hz
 operator





(+)-eburnamonine



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZ11

 COMNT : HZ11
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 24
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 18

 PW1 : 5.50 usec

 OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

 ADBIT : 16
 CTEMP : 23.1 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4506.10 Hz
 XS : 662.72 Hz
 operator

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZ11BCM

COMNT : HZ11 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 1200
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

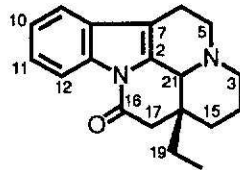
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 19
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

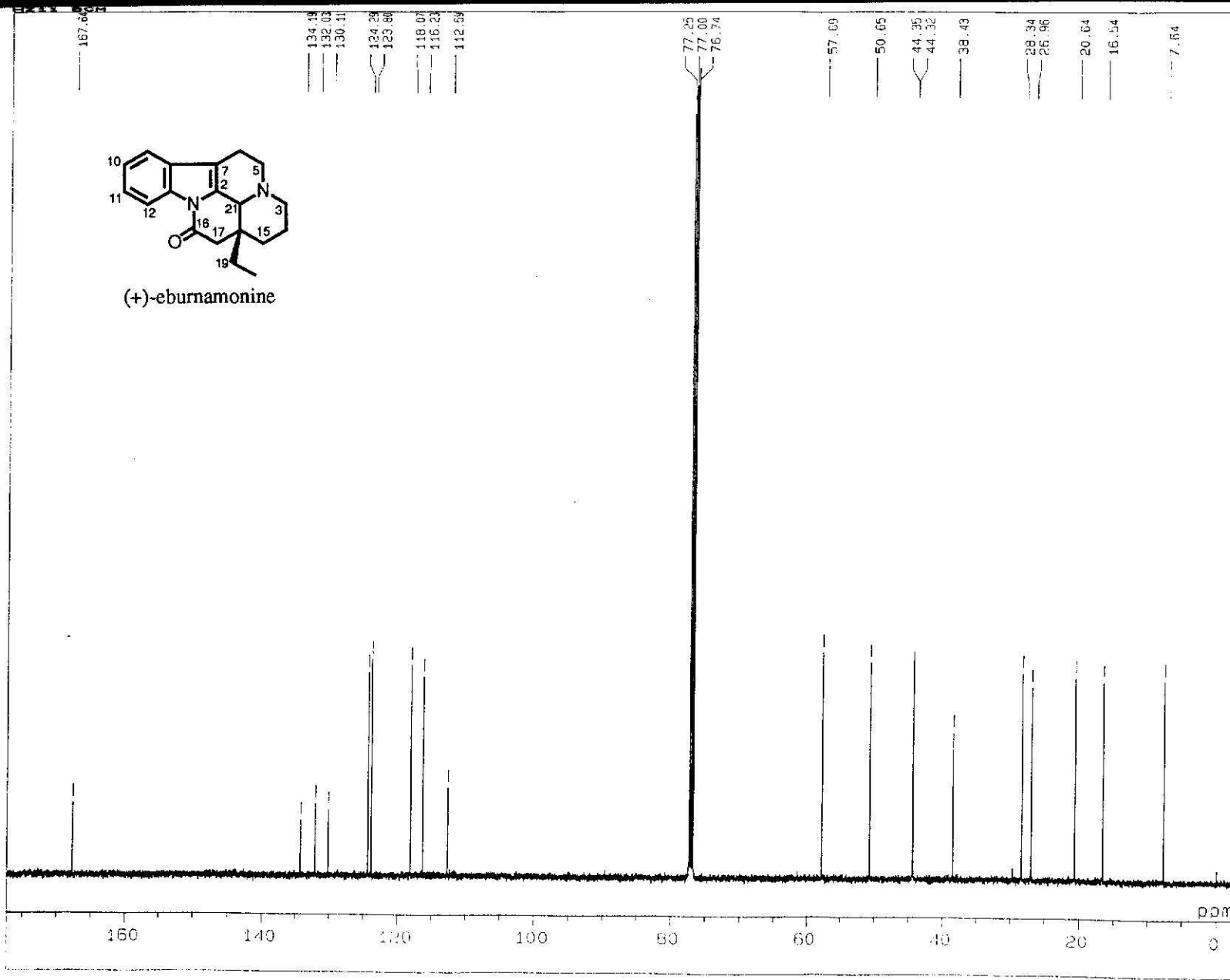
ADBIT : 16
CTEMP : 23.9 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

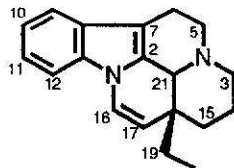
RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 22643.03 Hz
XS : 1497.70 Hz
operator

109

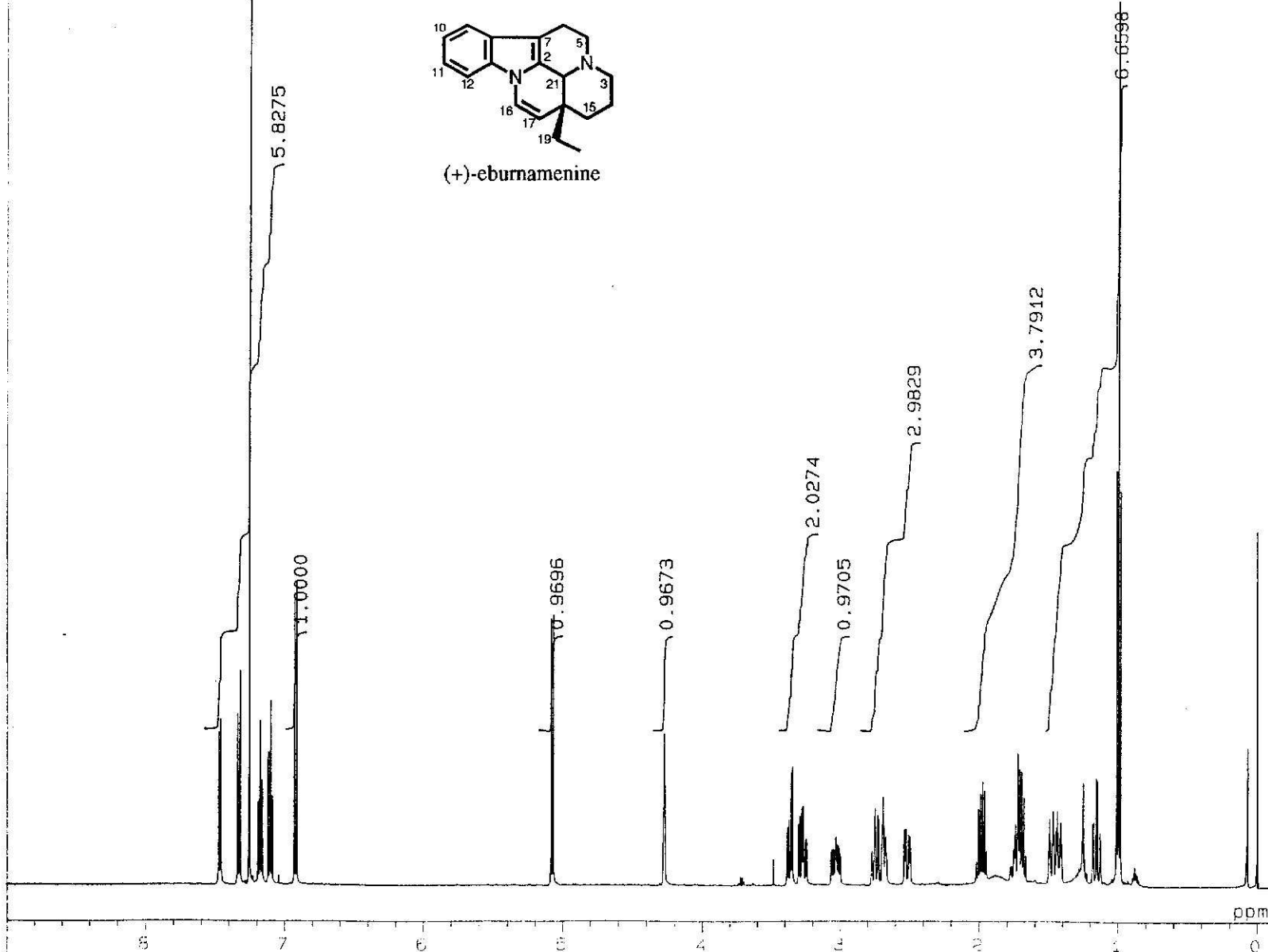


(+)-eburnamonine





(+) -eburnamenine



DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZ10

COMNT : HZ10
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 20
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 18

PW1 : 5.50 usec

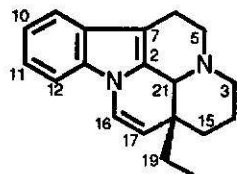
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162829.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRAPPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRANS : 0

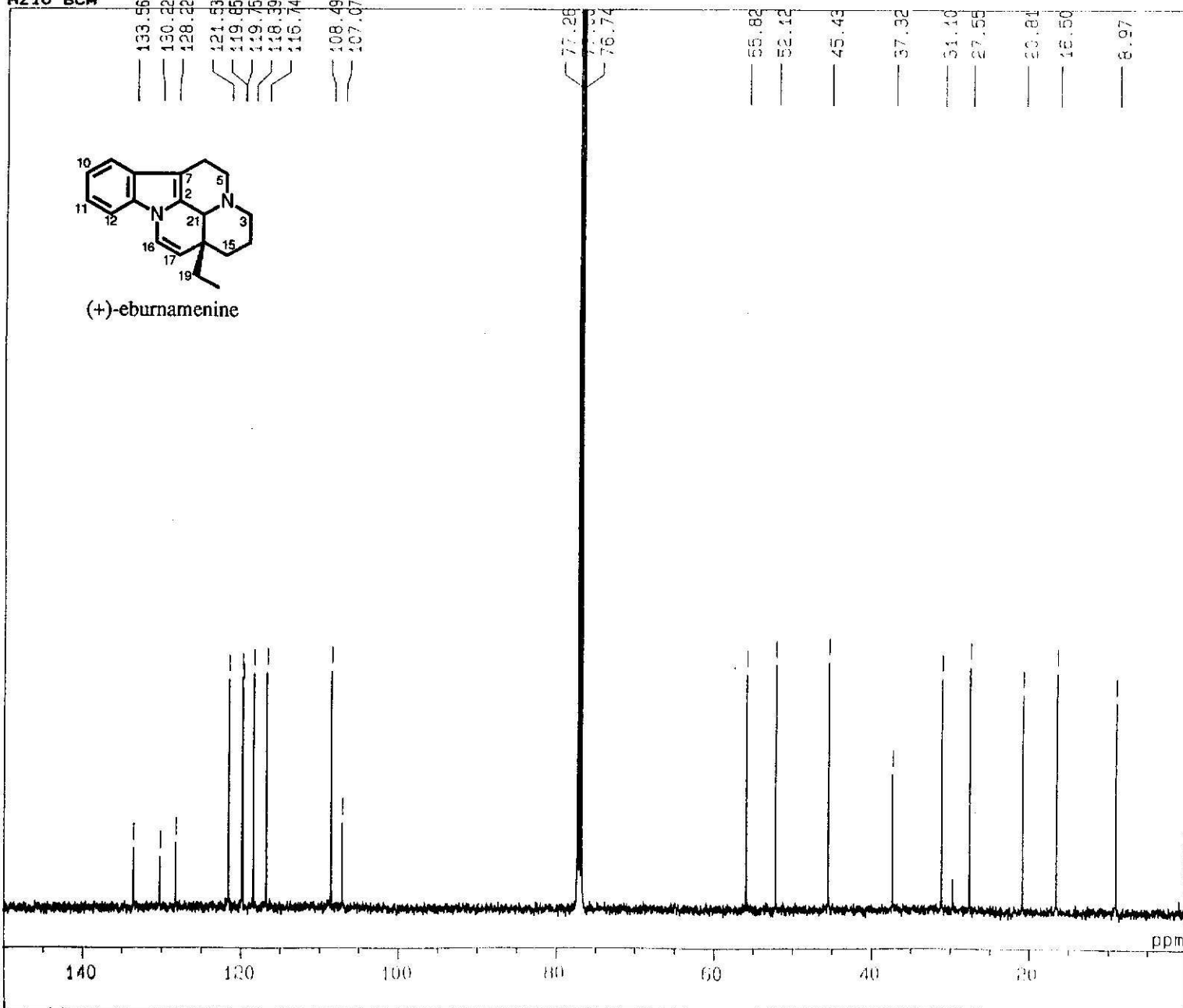
ADBIT : 16
CTEMP : 23.0 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 4551.03 Hz
XS : 683.23 Hz

operator



(+)-eburnamenine



DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZ10BCM
COMNT : HZ10 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 1200
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 4.85 usec

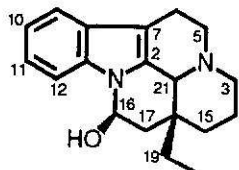
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 19
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

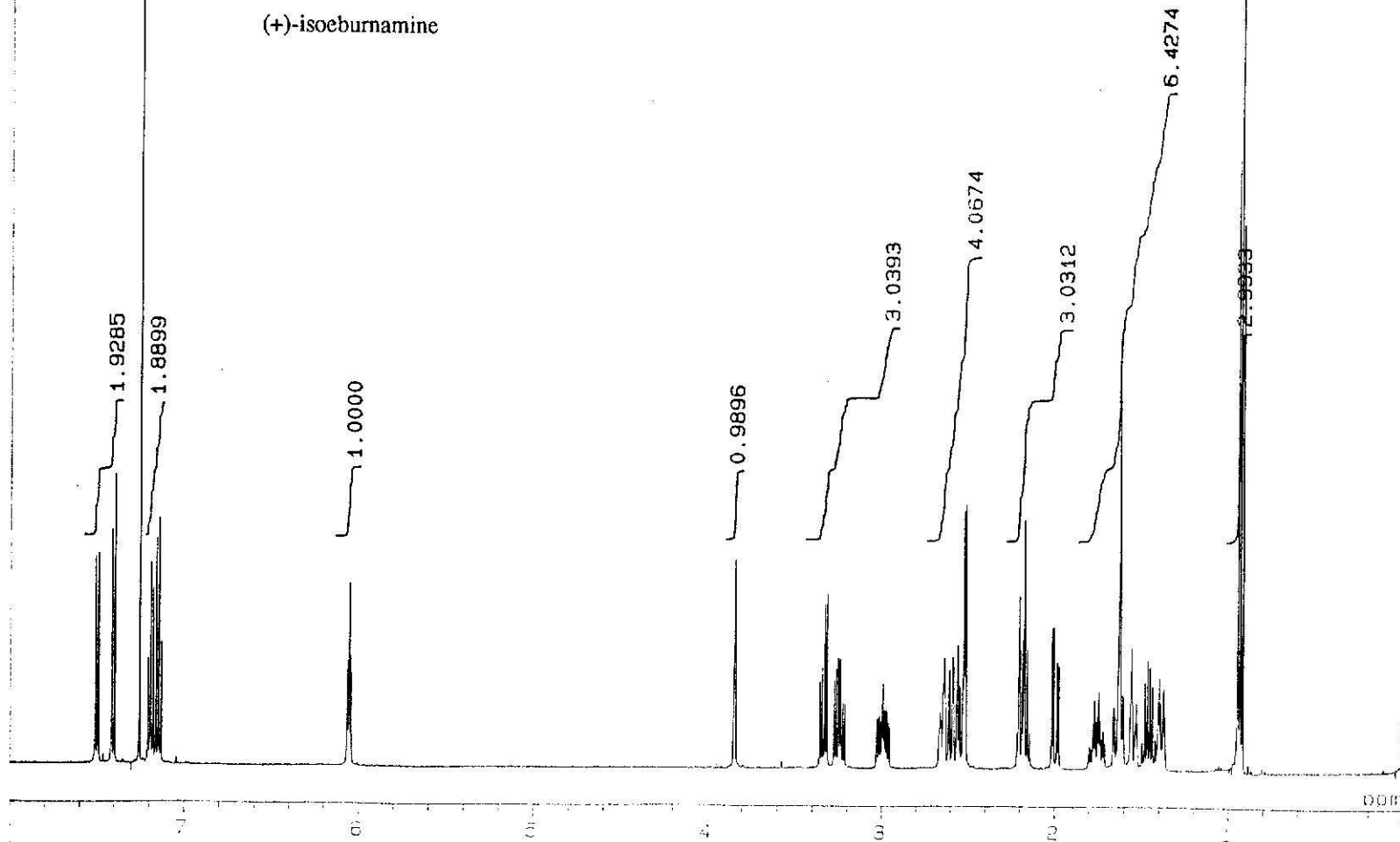
ADBIT : 16
CTEMP : 24.3 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 2.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 18864.08 Hz
XS : 3037.55 Hz

operator



(+)-isoeburnamine



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANAN HZ1
 COMNT : SANAN HZ1
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 32
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 20
 PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFREQ : 500.00 MHz
 OBSSET : 162829.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRAPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 23.7 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4006.10 Hz
 XS : 911.50 Hz

operator

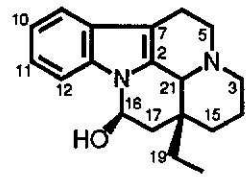
DFILE : ALPHA
SFILE : YKHZ12USR_E1S1COMNT : SANAN HZ1 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 8000
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

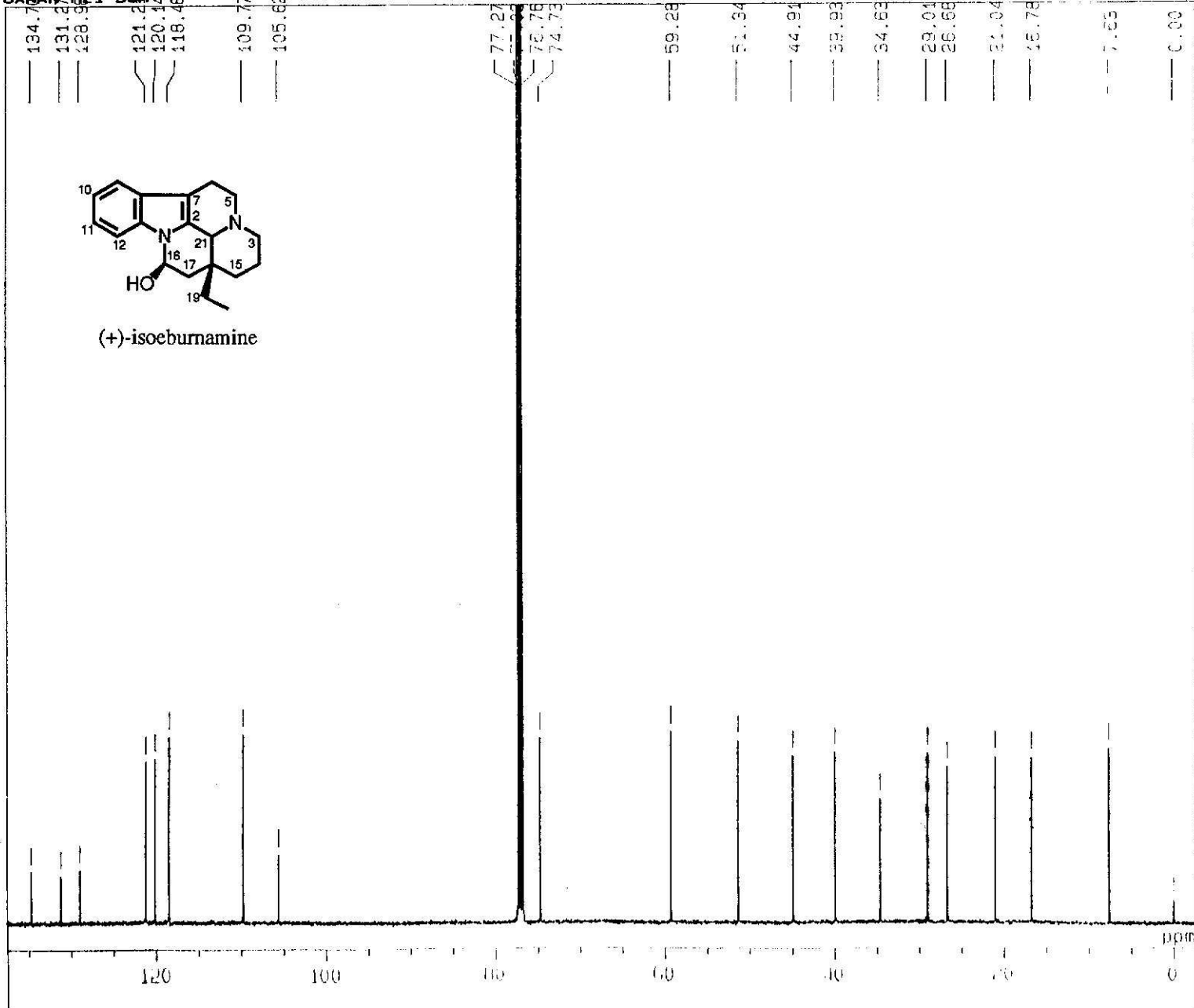
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 HzIRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRAPW : 50.0 usec
IRBP1 : 19
IRBP2 : 6
IRANS : 0ADBIT : 16
CTEMP : 25.2 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : COCL3RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 17651.17 Hz
XS : 3993.63 Hz

operator H T.

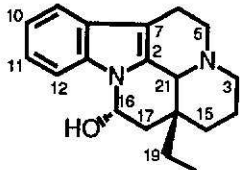
SANAN_HZ1 BCM

134.71
131.27
128.93
121.22
120.14
118.48
109.77
105.6277.27
76.76
74.73
59.28
51.34
44.91
38.93
34.63
29.01
26.68
21.04
15.78
7.66
0.00

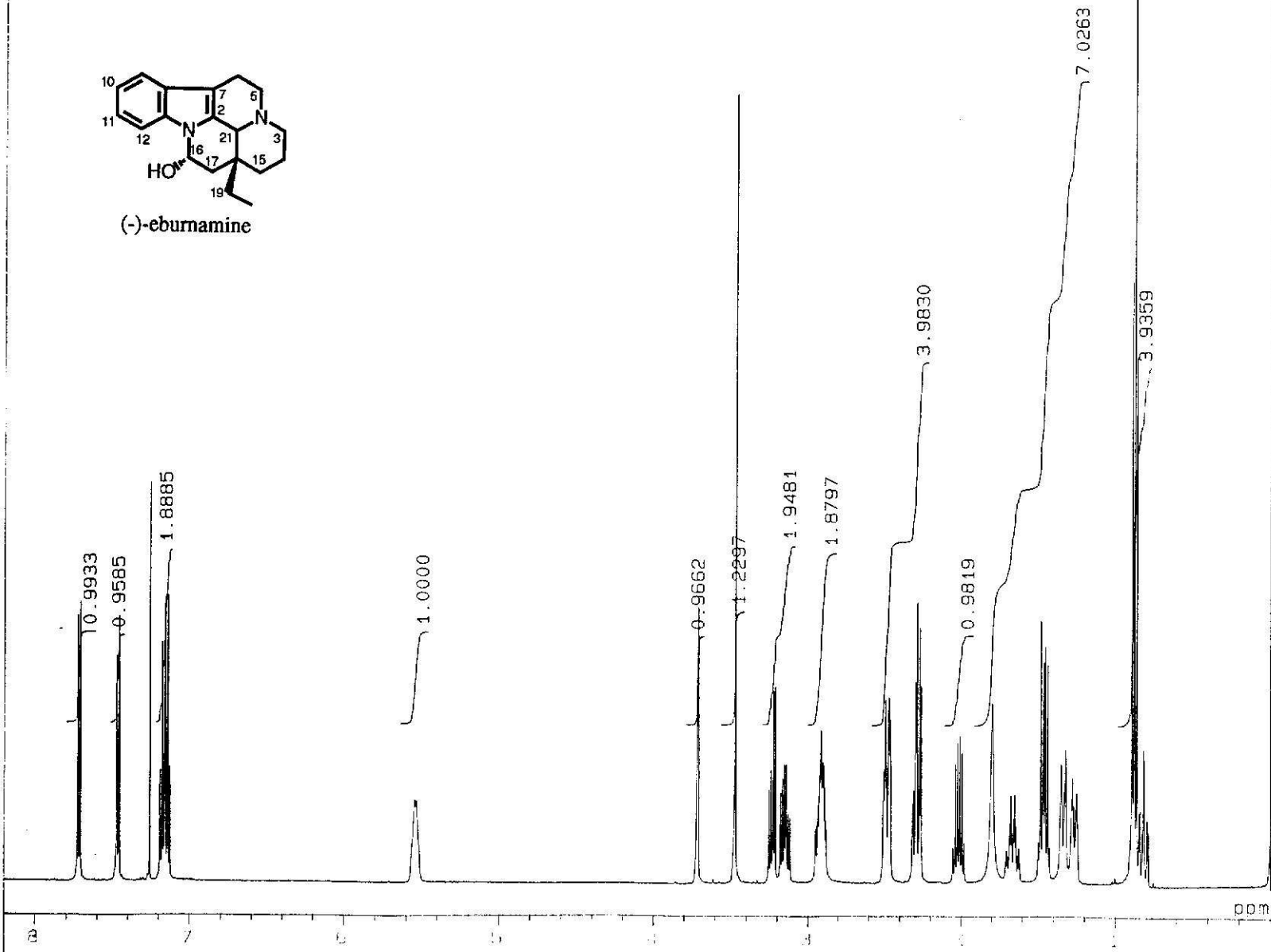
(+)-isoeburnamine



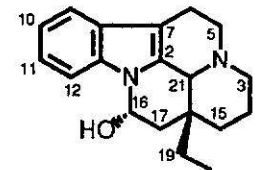
C1911 M.D. M.W. 296



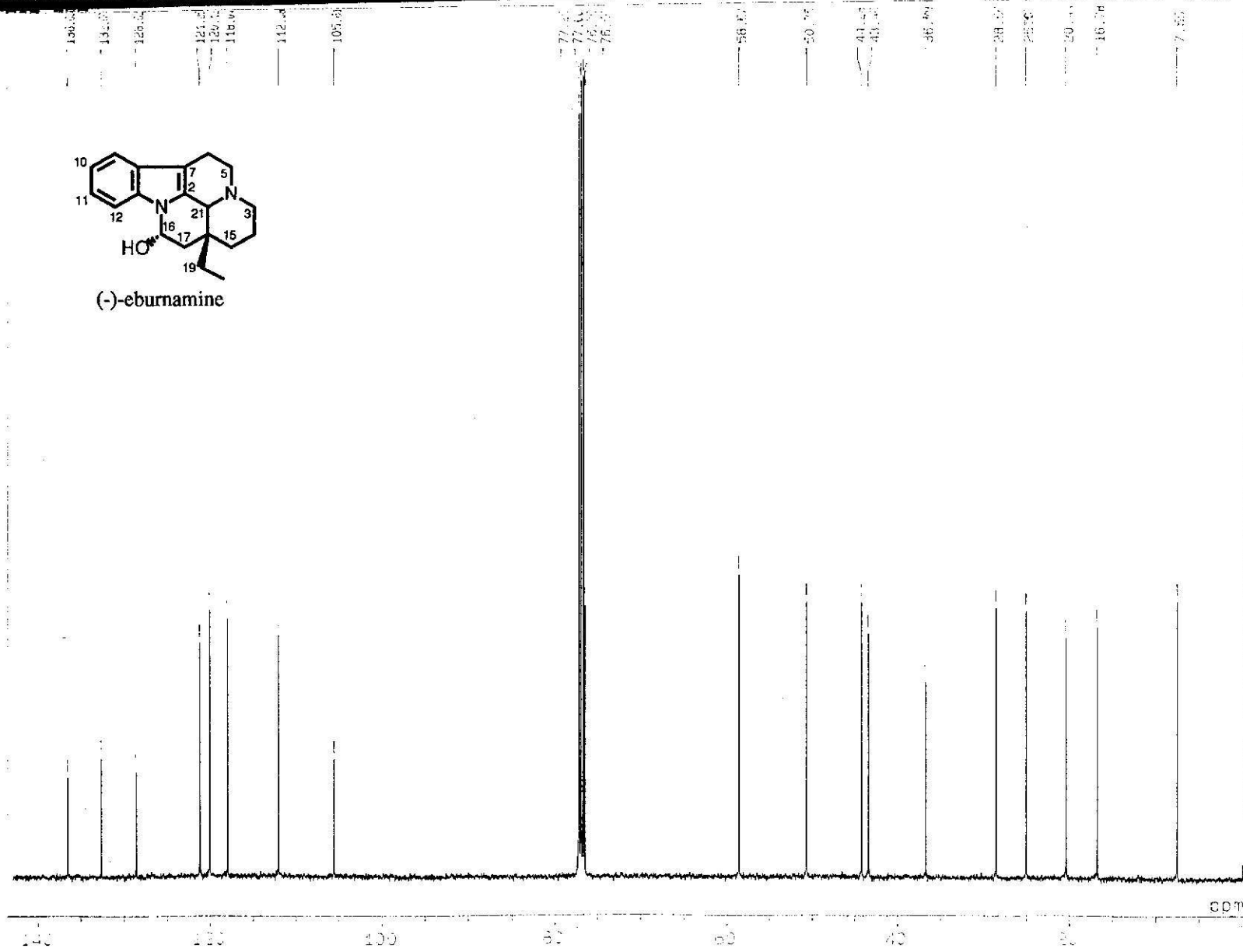
(-)-eburnamine



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZ5
 COMNT : HZ5
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 16
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 16
 PW1 : 5.50 usec
 OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 23.2 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3
 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4105.96 Hz
 XS : 861.08 Hz
 operator



(-)-eburnamine



FILE : ALPHA
 SFILE : YKHZS1BCM_E2S2
 COMNT : HZ5 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 32768
 FREQU : 33898.31 Hz
 SCANS : 4000
 DUMMY : 4
 ACQTM : 0.9667 sec
 PD : 1.0333 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec

QBNUC : 13C
 QBFREQ : 125.65 MHz
 QBSSET : 127958.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 24.4 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 1.03 Hz
 BF : 2.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 77.00 ppm
 XE : 18122.27 Hz
 XS : 3651.76 Hz

operator

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANAN-HZ4

COMNT : SANAN-HZ4
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 24
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 17
PW1 : 5.50 usec

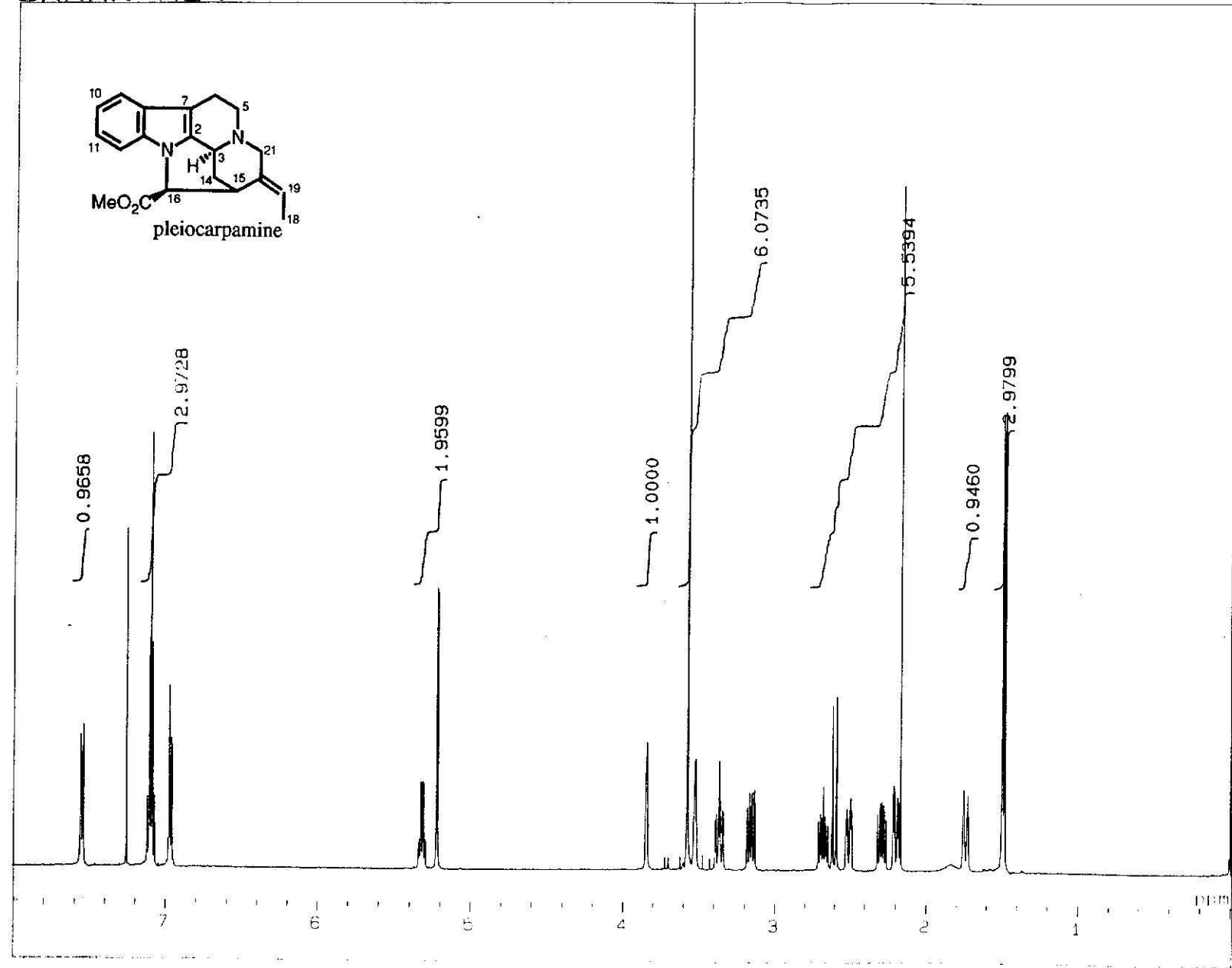
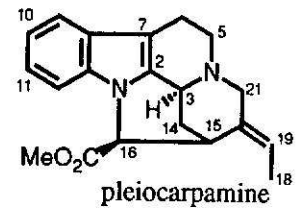
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162829.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 23.3 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

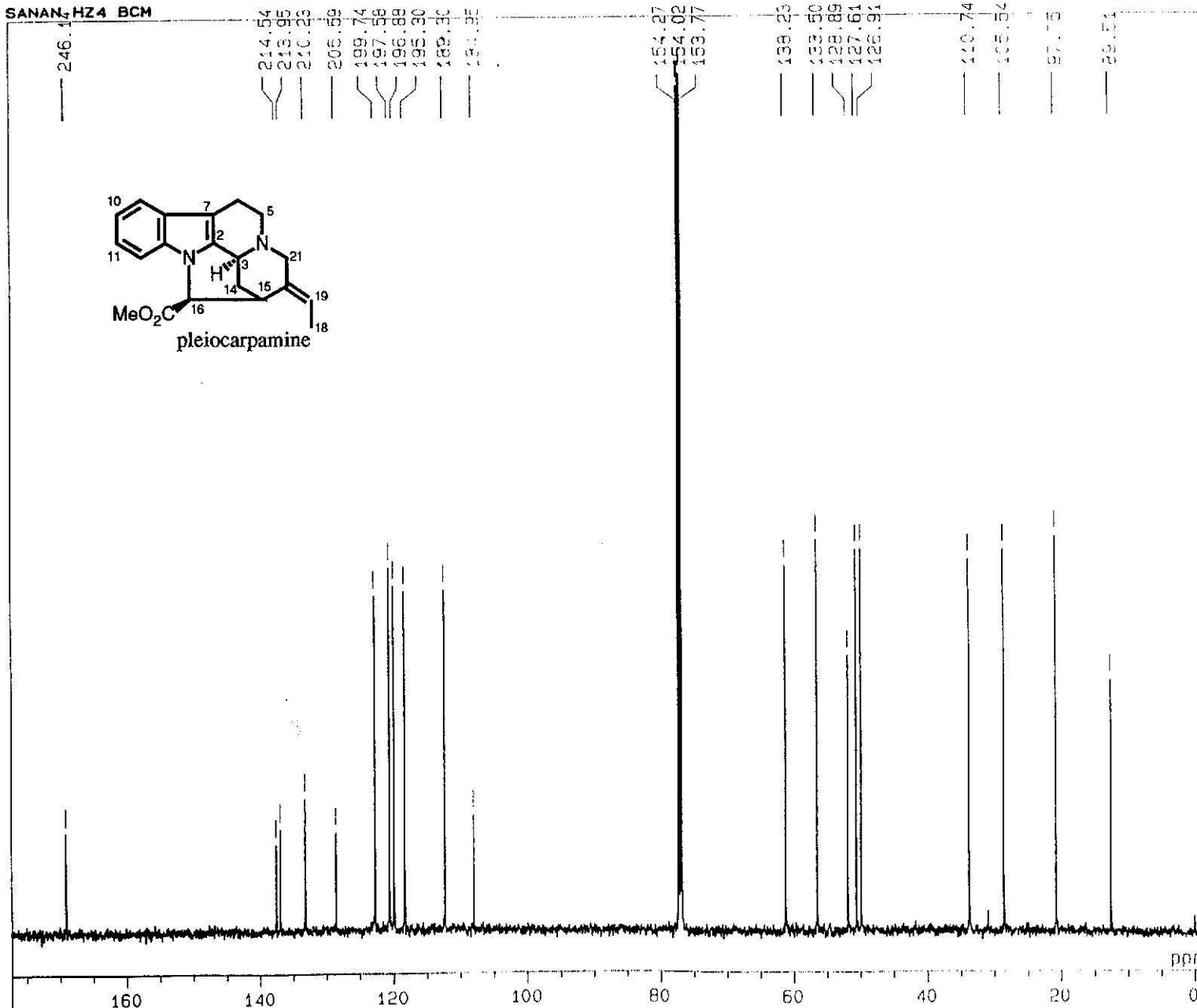
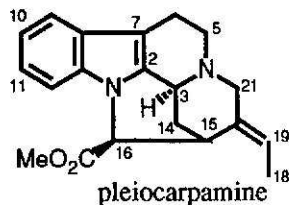
RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 4006.10 Hz
XS : 911.50 Hz

operator



175

SANAN_HZ4 BCM



DFILE : ALPHA
SFILE : YKHZ41BCM_E2S2

COMNT : SANAN HZ4 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 32768
FREQU : 33898.31 Hz
SCANS : 2000
DUMMY : 4
ACQTM : 0.9667 sec
PD : 1.0333 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

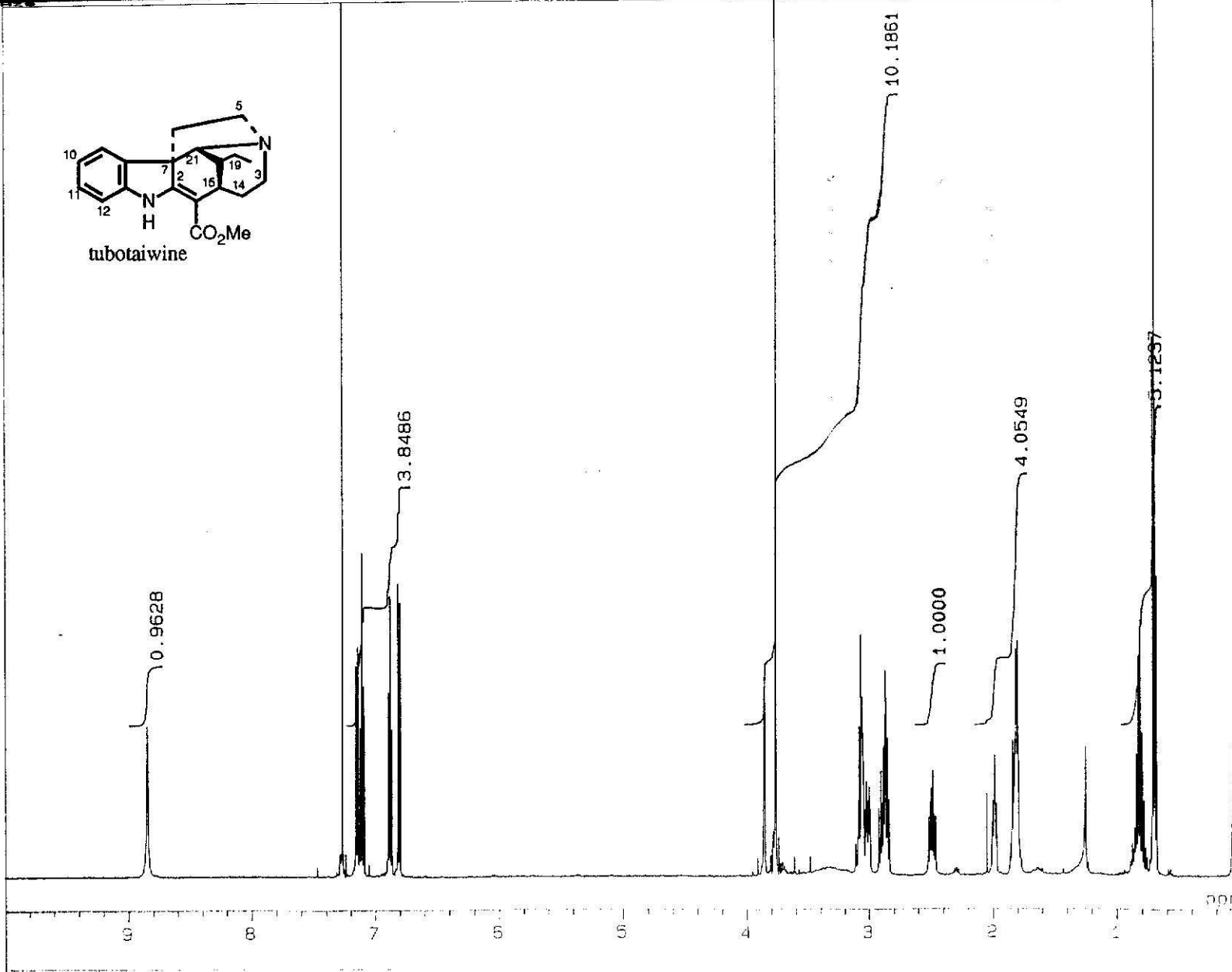
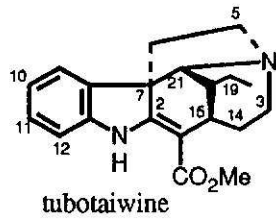
OBNUC : 13C
OBFREQ : 125.65 MHz
OBSET : 127958.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162410.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 24.8 c
CSPED : 12 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 1.03 Hz
BF : 3.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 22495.08 Hz
XS : 1600.88 Hz

operator



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKHZ91NON_E2S2

COMNT : HZ9
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 10000.00 Hz
 SCANS : 8
 DUMMY : 4
 ACQTM : 3.2768 sec
 PD : 2.7232 sec
 RGAIN : 17

PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 23.2 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.31 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 5006.41 Hz
 XS : -2.90 Hz

operator

177

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANH29BCM

COMNT : HZ9 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 32768
FREQU : 33898.31 Hz
SCANS : 6000
DUMMY : 4
ACQTM : 0.9667 sec
PD : 1.0333 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

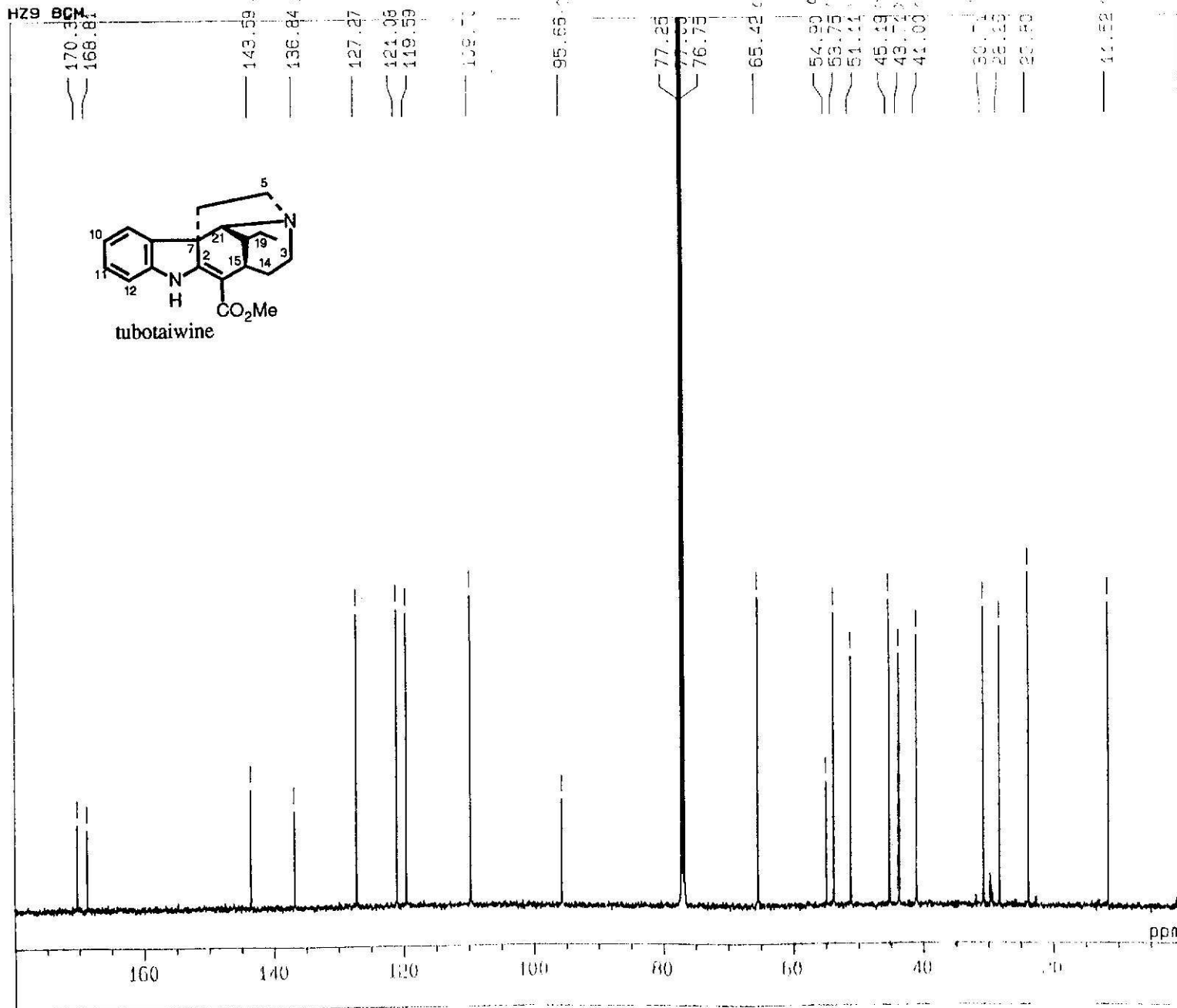
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127958.00 Hz

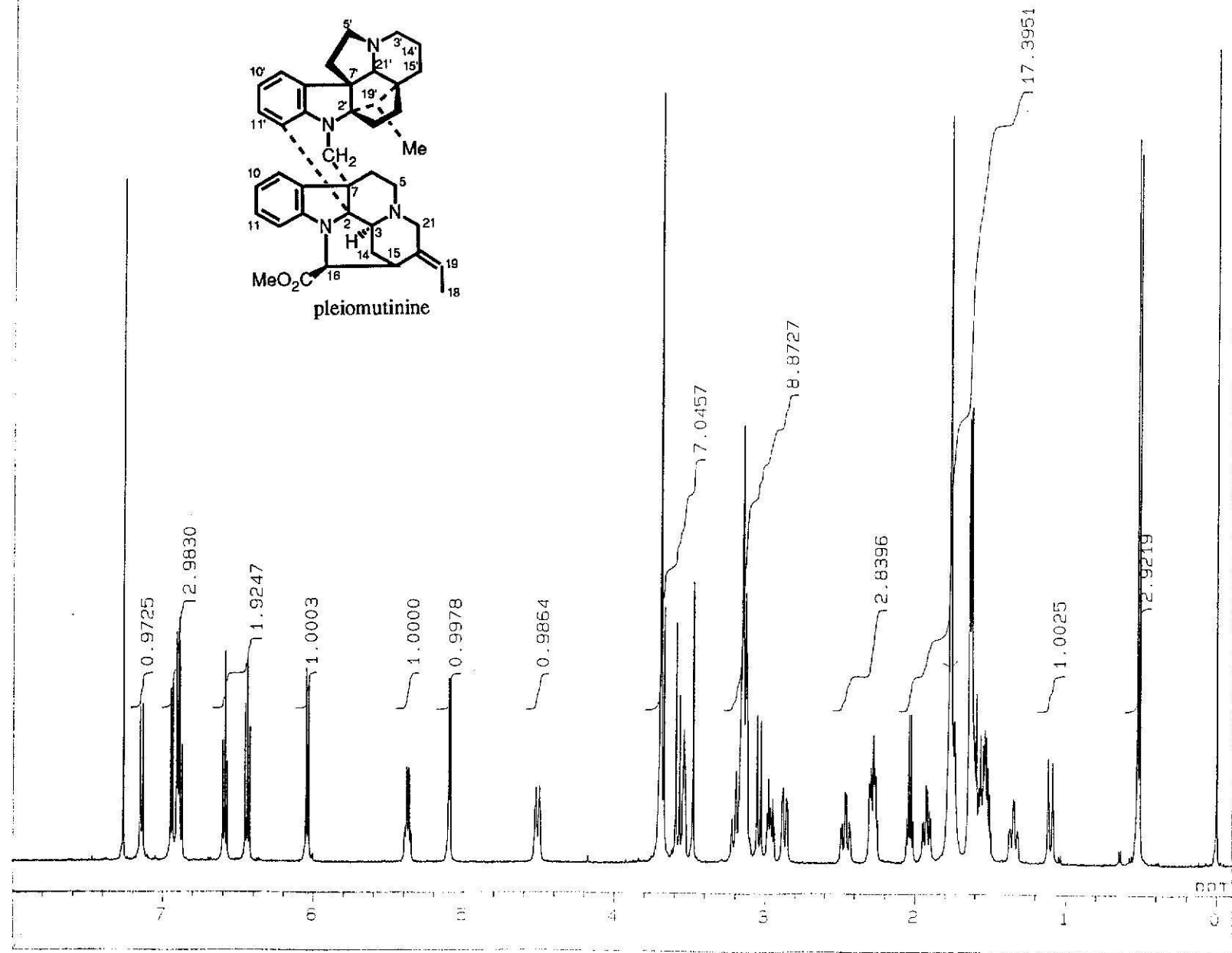
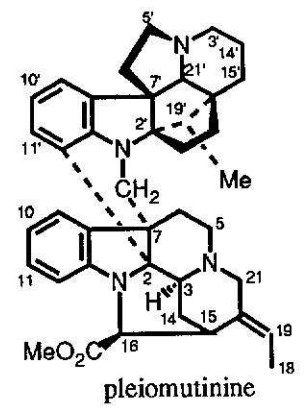
IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162410.00 Hz
IRATN : 511
IRAPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRANS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 24.3 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 1.03 Hz
BF : 2.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 22636.80 Hz
XS : 1327.26 Hz

operator





DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZ7
 COMNT : HZ7 1H
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 10000.00 Hz
 SCANS : 16
 DUMMY : 4
 ACQTM : 3.2768 sec
 PD : 2.7232 sec
 RGAIN : 18
 PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 23.9 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.31 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4050.90 Hz
 XS : 517.27 Hz
 operator

DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZ7BCM

COMNT : HZ7 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 32768
 FREQU : 33898.31 Hz
 SCANS : 4000
 DUMMY : 4
 ACQTM : 0.9667 sec
 PD : 1.0333 sec
 RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSSET : 127958.00 Hz

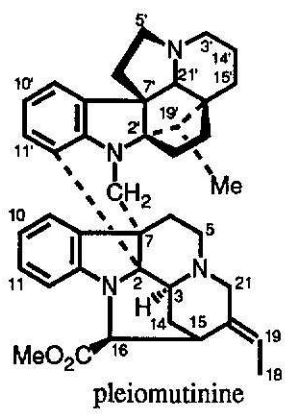
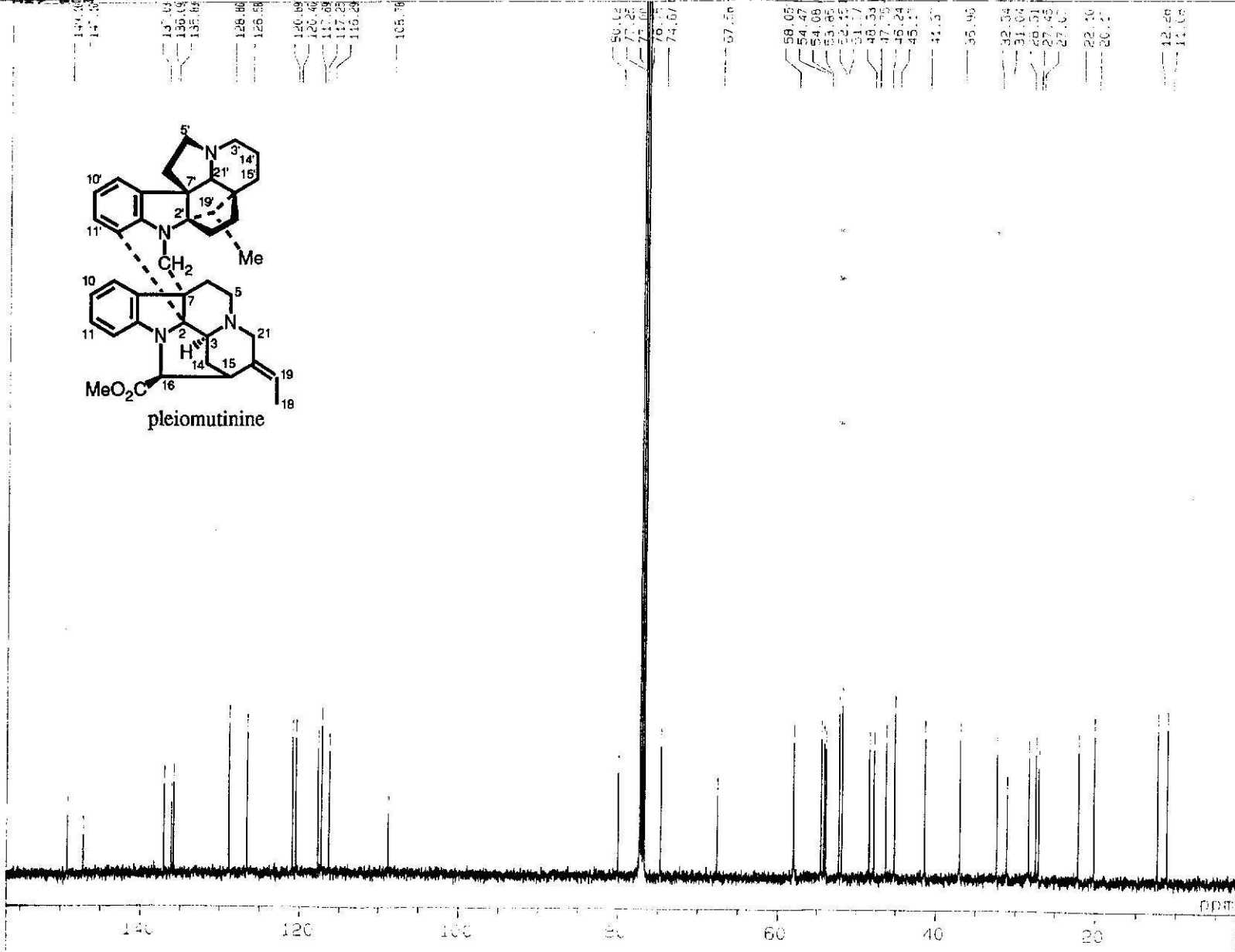
IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

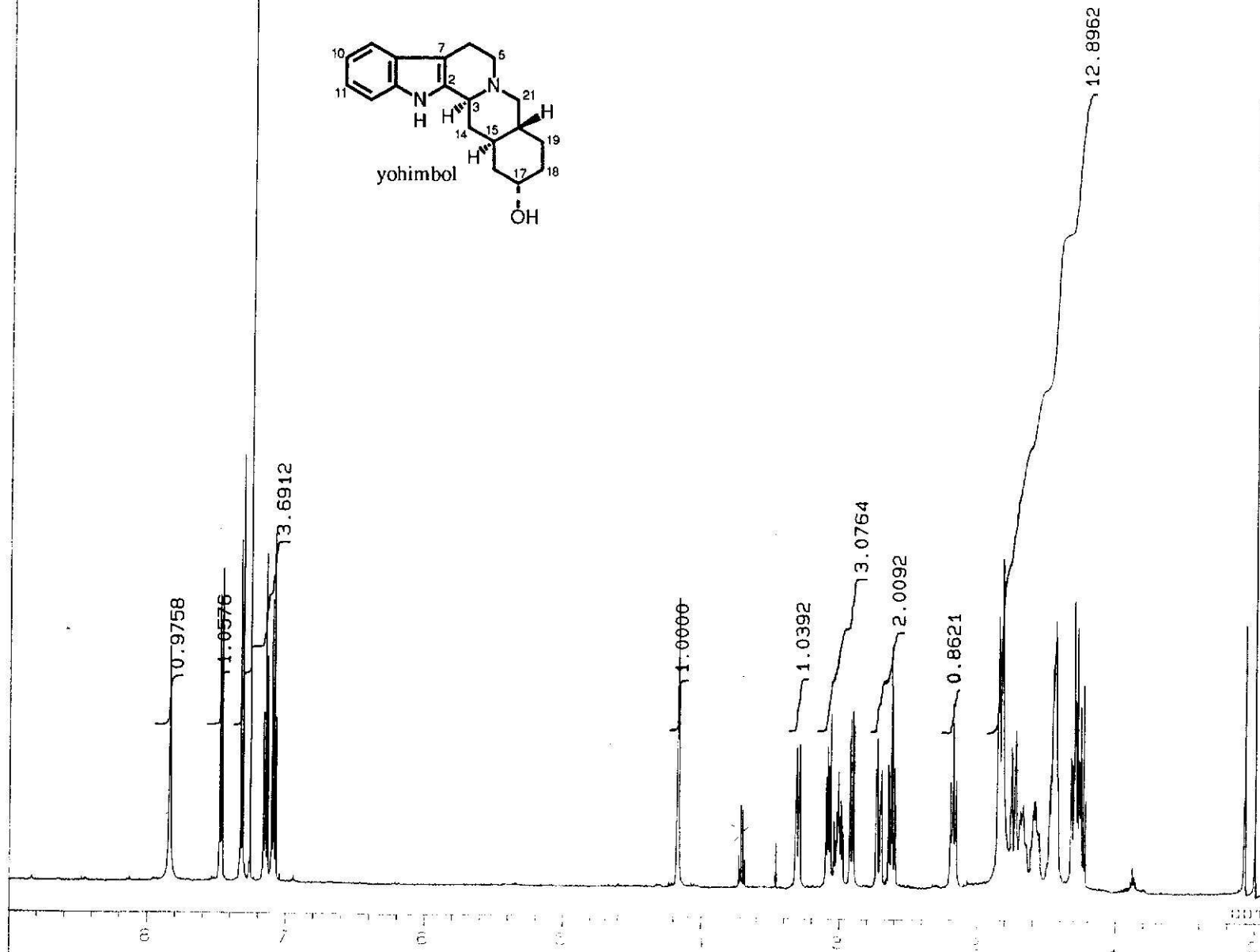
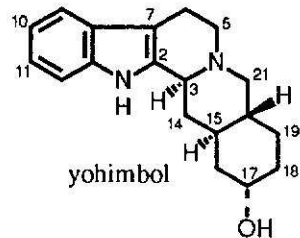
ADBIT : 16
 CTEMP : 24.6 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 1.03 Hz
 BF : 1.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 77.00 ppm
 XE : 19428.84 Hz
 XS : 2637.44 Hz

operator

180





DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZ12
 COMNT : HZ12
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 24
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 17
 PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162829.00 Hz

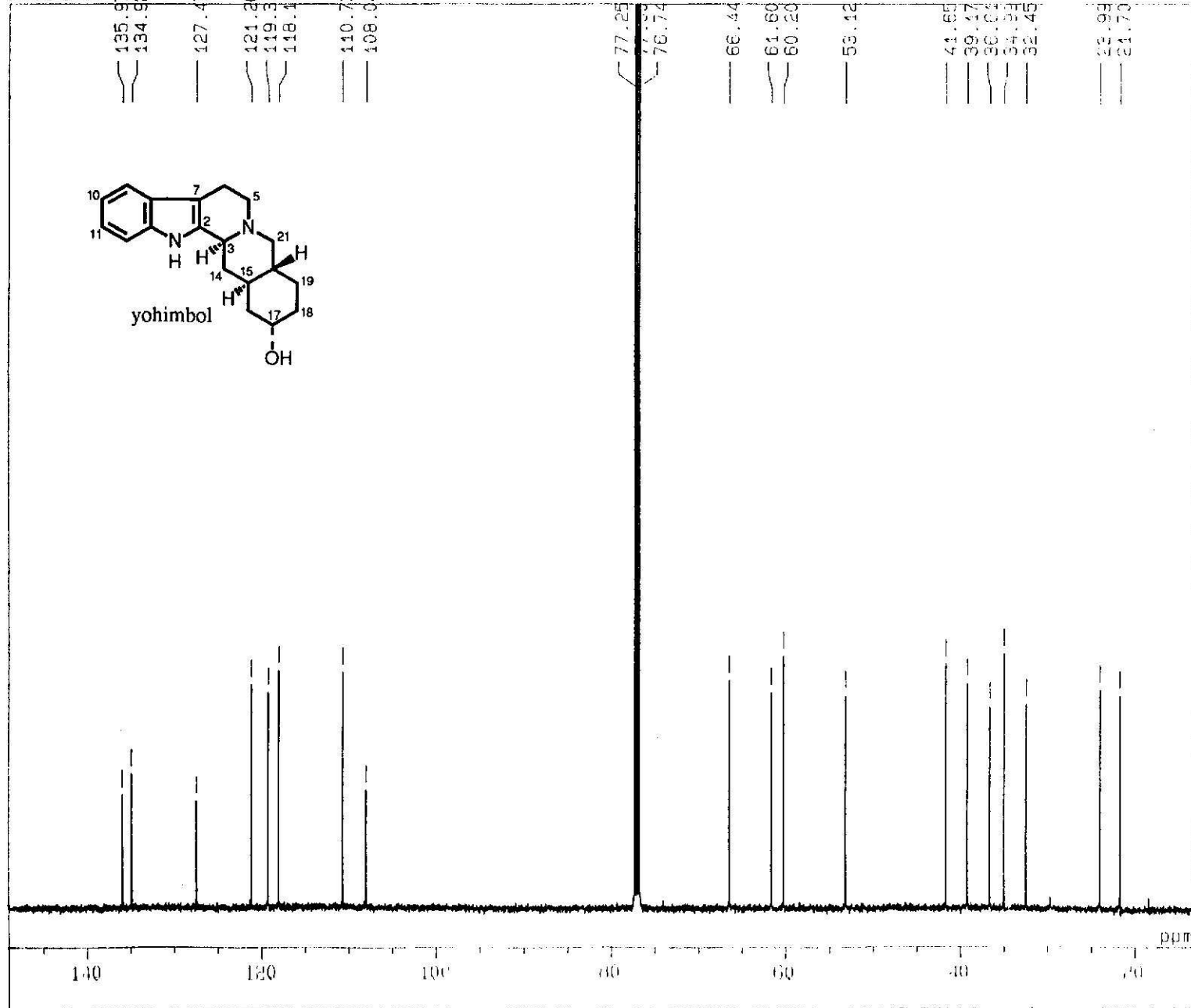
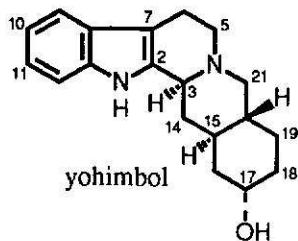
IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 23.3 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 4551.03 Hz
 XS : 683.72 Hz

181

operator



DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZ12BCM

COMNT : HZ12 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 2234
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IARRPW : 50.0 usec
IABP1 : 19
IABP2 : 6
IARNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 24.2 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 17091.68 Hz
XS : 2276.45 Hz

operator

DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANBHZ1BCM
 COMNT : BHZ1 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 65536
 FREQU : 30030.03 Hz
 SCANS : 760
 DUMMY : 4
 ACQTM : 2.1823 sec
 PD : 1.5000 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec

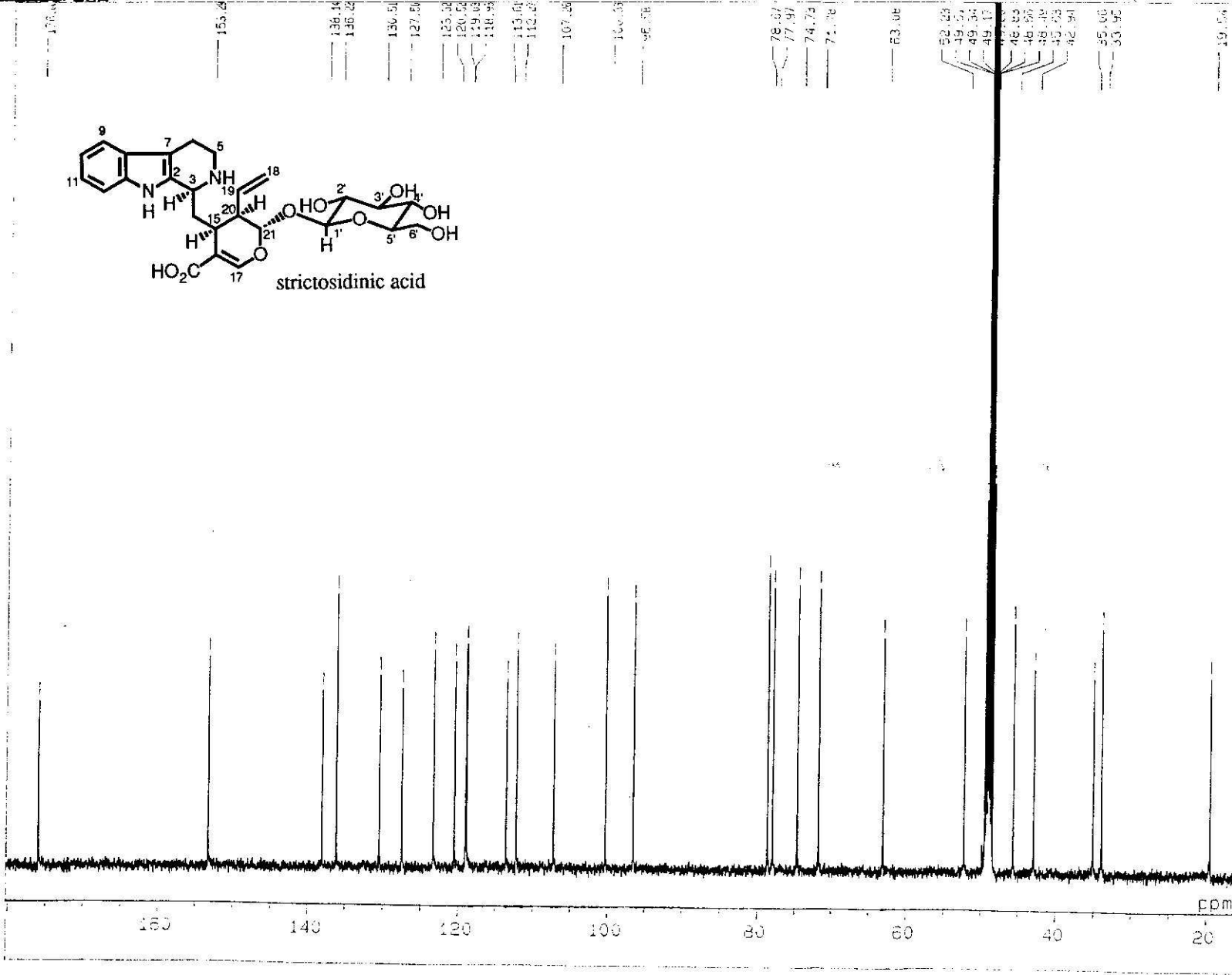
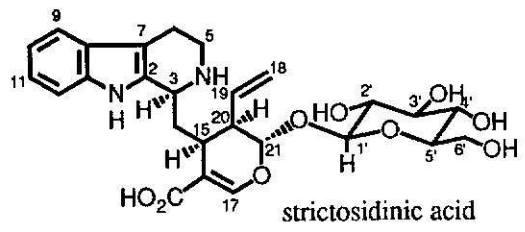
OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSSET : 12782.65 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 0
 IRAPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 19
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 23.5 c
 CSPED : 12 Hz
 SLVNT : CD3OD

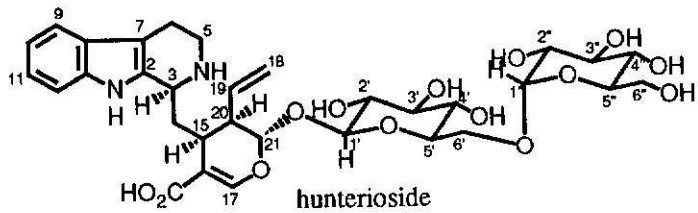
RESOL : 0.46 Hz
 BF : 2.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 49.00 ppm
 XE : 20646.10 Hz
 XS : 299.91 Hz
 operator

184



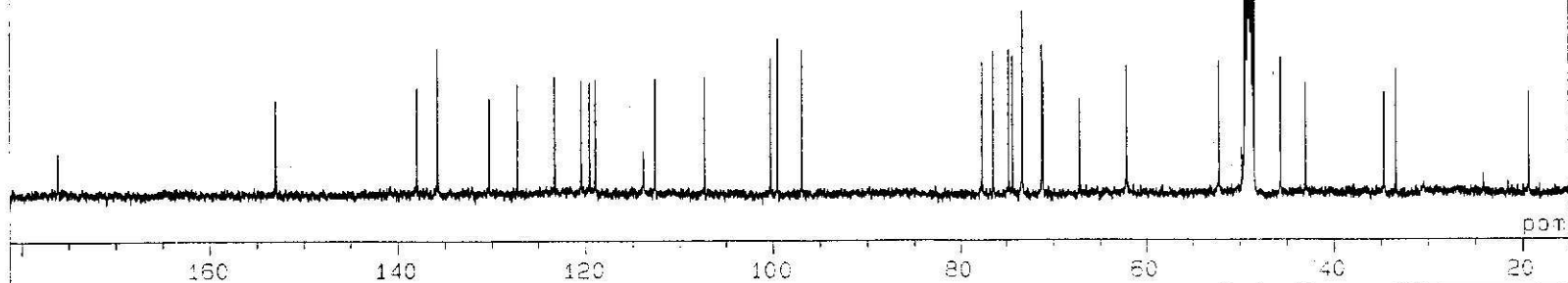
160 140 120 100 80 60 40 20 ppm

BH22 BCM

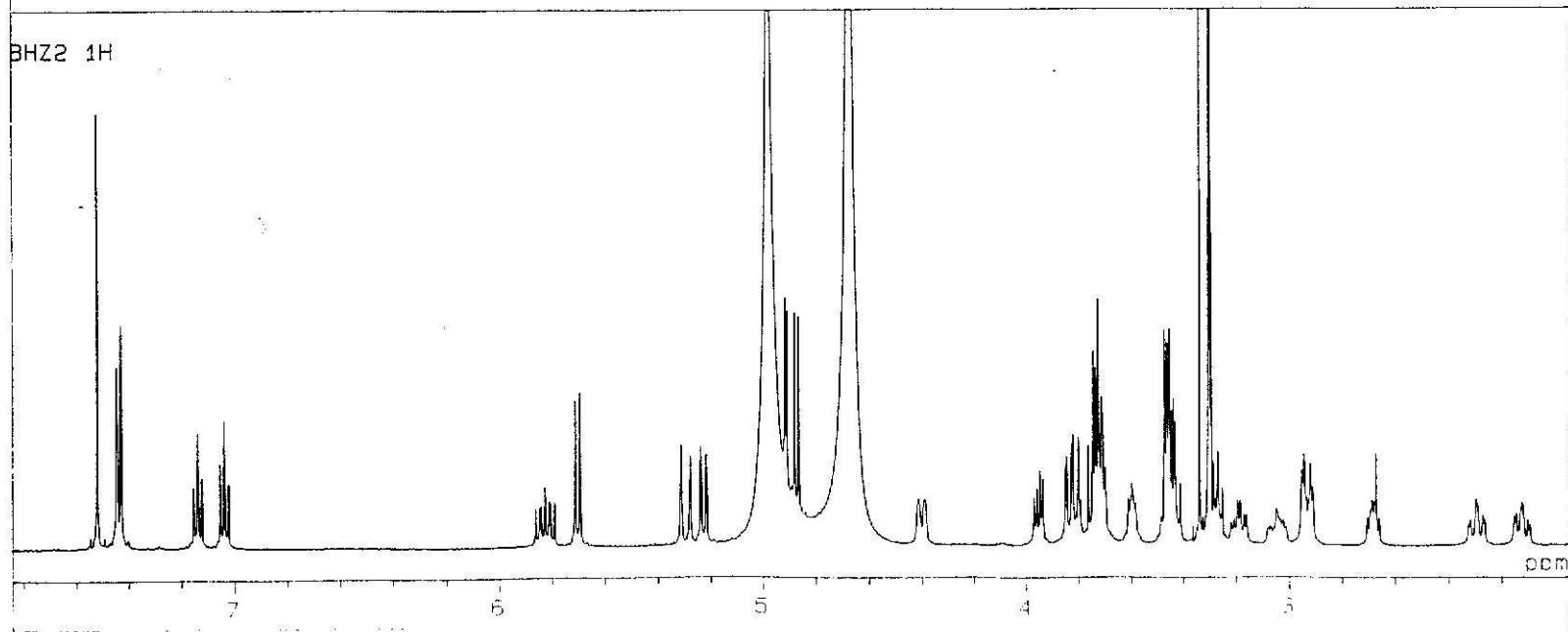


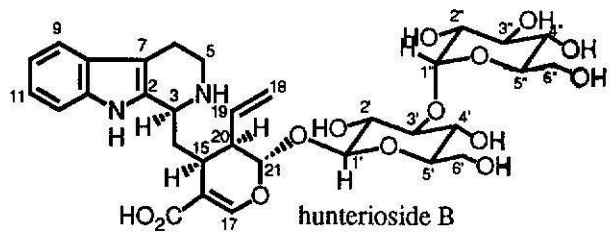
Spectrum 1
 DFILE : ALPHA
 OBNUC : 1H

Spectrum 2
 DFILE : YKSANANBH22BCM
 OBNUC : 13C



BH22 1H





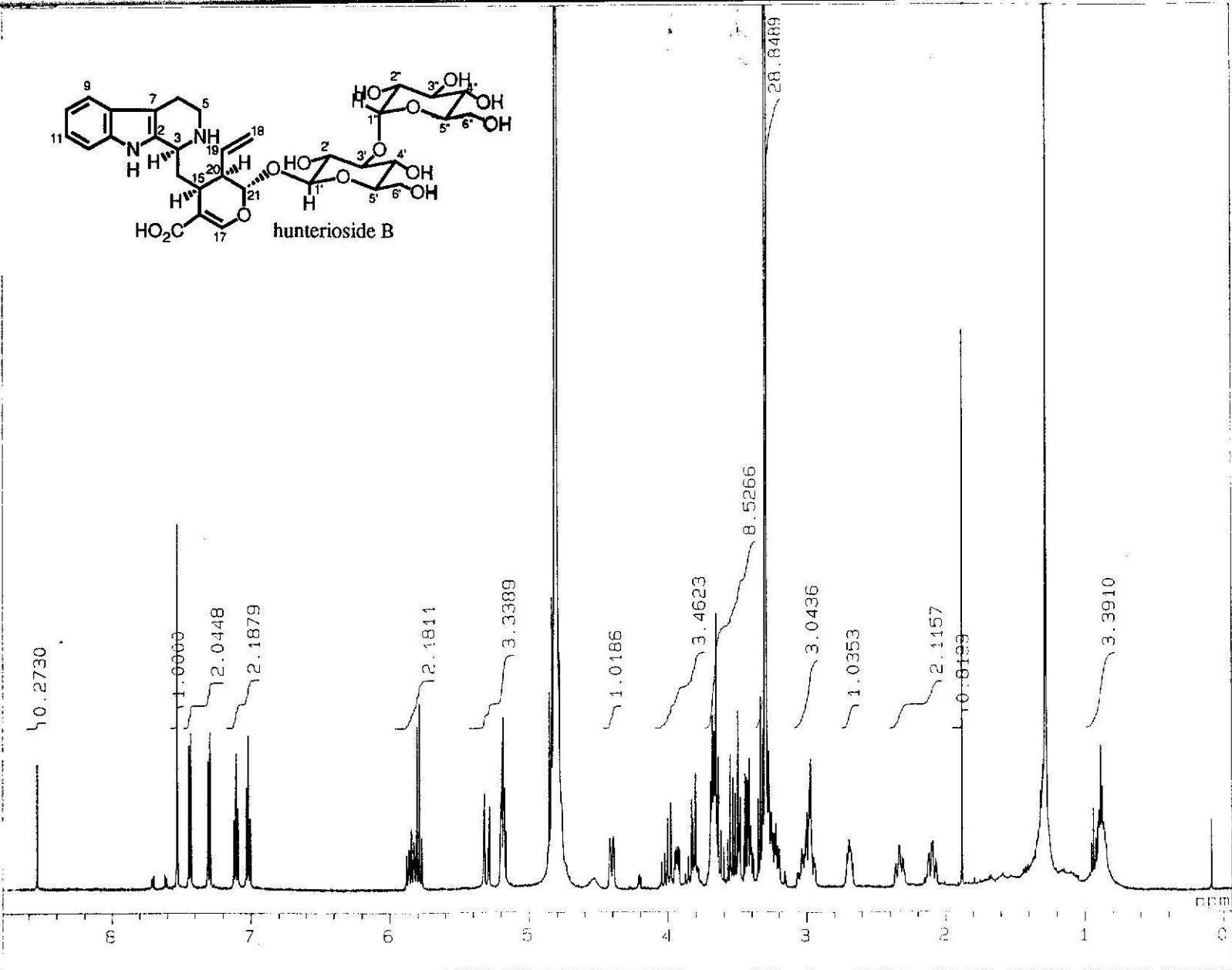
DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANBHZ3
 COMNT : BHZ-3
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 128
 DUMMY : 4
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 20
 PW1 : 5.50 usec

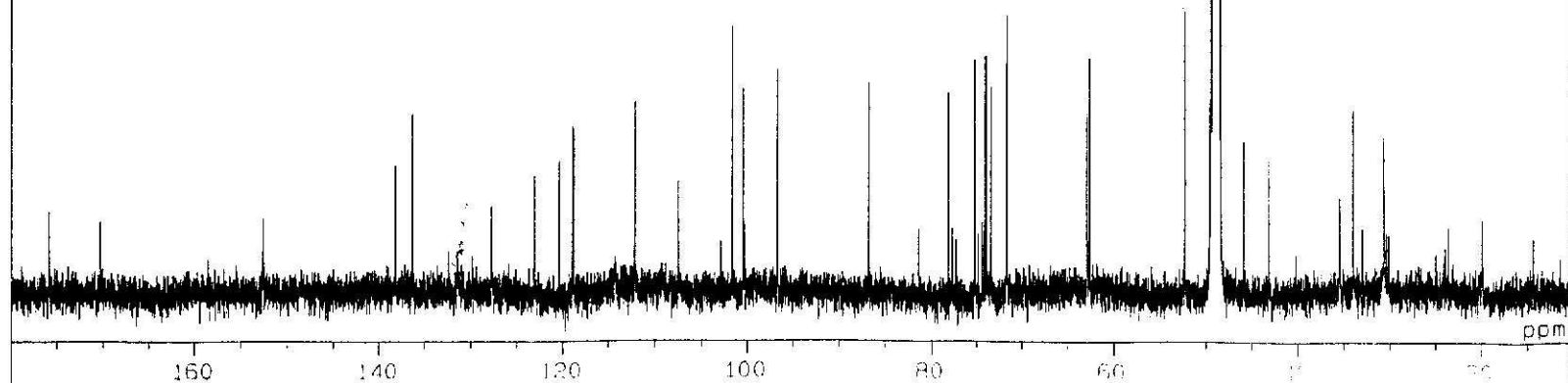
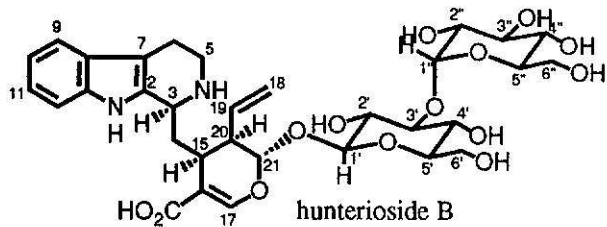
OBNUC : 1H
 OBFRG : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFRG : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 14 Hz
 SLVNT : CD30D

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 3.30 ppm
 XE : 4425.78 Hz
 XS : 308.59 Hz
 operator





DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANBHZ3BCM2

COMNT : BHZ-3 BCM2
EXMCD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 40000
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.6000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 4.85 usec

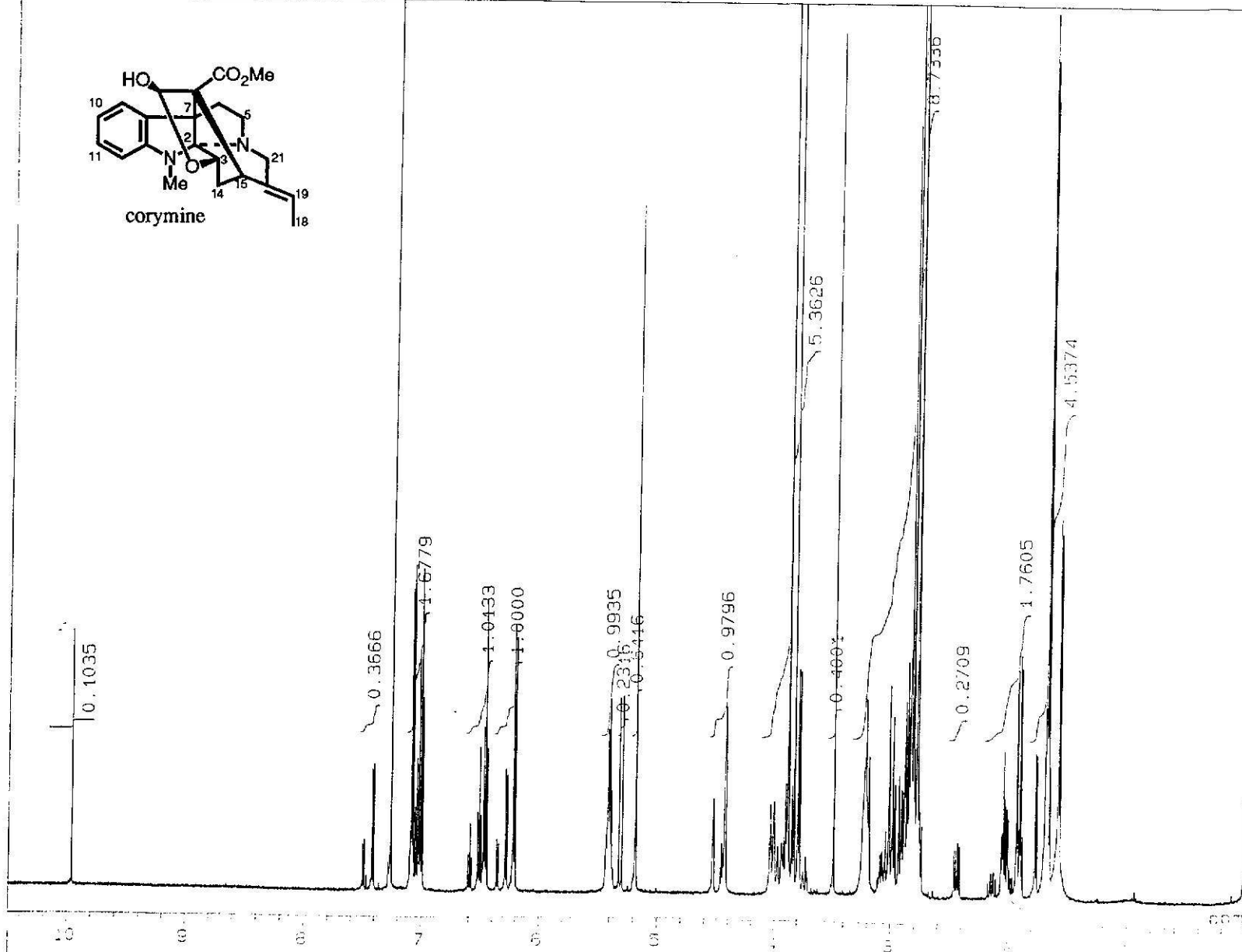
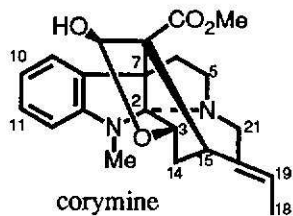
CBNUC : 13C
CBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 40.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CD3OD

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 49.00 ppm
XE : 21324.73 Hz
XS : 679.08 Hz

operator



DFILE : ALPHA
SFIL : YKMIZUKI1A

COMNT : C-1A CDCL3
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 32
DUMMY : 1
ACGTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 19

PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
CBFRQ : 500.00 MHz
OBSE : 162829.00 Hz

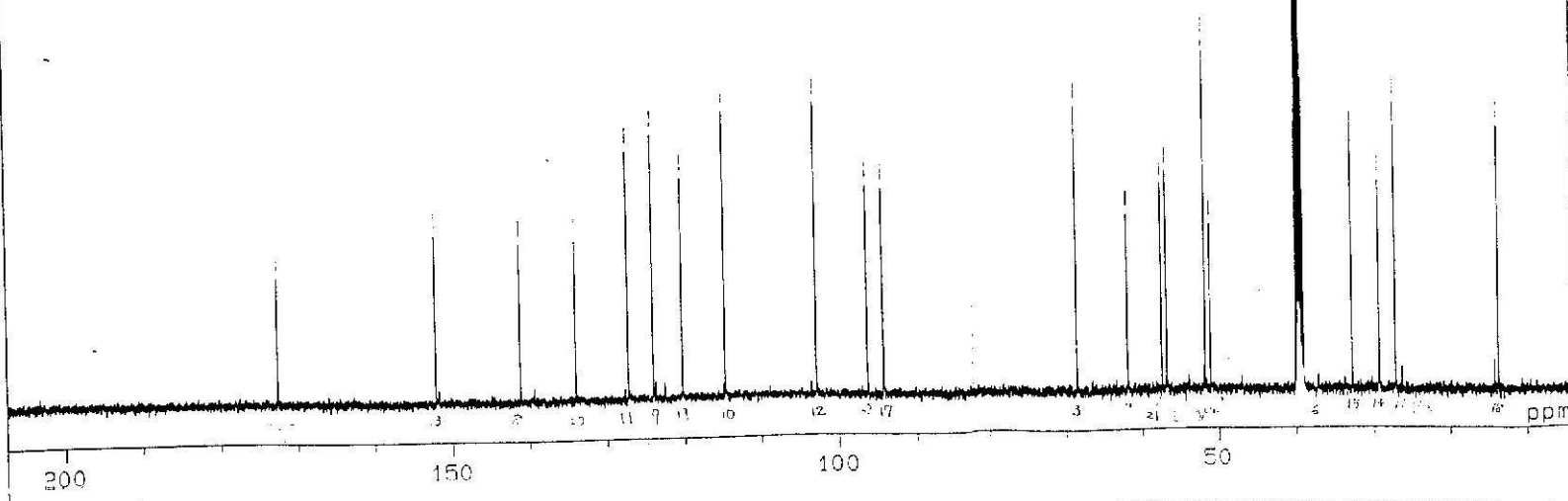
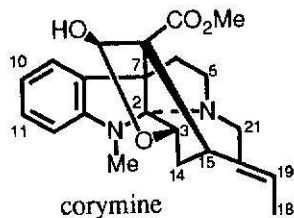
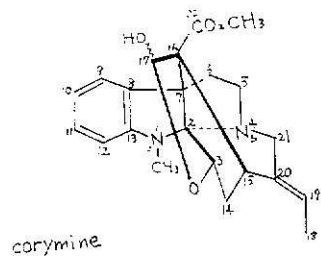
IRNUC : 14
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRPNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 24.7 c
CSPED : 12 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 5256.35 Hz
XS : 287.35 Hz

operator

173.63
152.09
141.16
134.00
127.24
124.01
120.25
114.63
102.83
96.31
94.32
94.21
88.52
61.87
57.41
56.75
51.73
51.03
40.00
39.84
39.67
39.54
39.17
39.00
32.75
29.21
27.10
13.76



ORFLE : ALPHA
ORFLE : YK01A38CM_E153

COMNT : 13C SINGL BCM YK01A EN1
EXMOD : SINGL
LRM03 : BCM
POINT : 32768
FREQ : 33338.31 Hz
PULPROG : zgpg30
NUC1 : 13
NUC2 : 13
NUC3 : 13
NUC4 : 13
NUC5 : 13
NUC6 : 13
NUC7 : 13
NUC8 : 13
NUC9 : 13
NUC10 : 13
NUC11 : 13
NUC12 : 13
NUC13 : 13
NUC14 : 13
NUC15 : 13
NUC16 : 13
NUC17 : 13
NUC18 : 13
NUC19 : 13
NUC20 : 13
NUC21 : 13
NUC22 : 13
NUC23 : 13
NUC24 : 13
NUC25 : 13
NUC26 : 13
NUC27 : 13
NUC28 : 13
NUC29 : 13
NUC30 : 13
NUC31 : 13
NUC32 : 13
NUC33 : 13
NUC34 : 13
NUC35 : 13
NUC36 : 13
NUC37 : 13
NUC38 : 13
NUC39 : 13
NUC40 : 13
NUC41 : 13
NUC42 : 13
NUC43 : 13
NUC44 : 13
NUC45 : 13
NUC46 : 13
NUC47 : 13
NUC48 : 13
NUC49 : 13
NUC50 : 13
NUC51 : 13
NUC52 : 13
NUC53 : 13
NUC54 : 13
NUC55 : 13
NUC56 : 13
NUC57 : 13
NUC58 : 13
NUC59 : 13
NUC60 : 13
NUC61 : 13
NUC62 : 13
NUC63 : 13
NUC64 : 13
NUC65 : 13
NUC66 : 13
NUC67 : 13
NUC68 : 13
NUC69 : 13
NUC70 : 13
NUC71 : 13
NUC72 : 13
NUC73 : 13
NUC74 : 13
NUC75 : 13
NUC76 : 13
NUC77 : 13
NUC78 : 13
NUC79 : 13
NUC80 : 13
NUC81 : 13
NUC82 : 13
NUC83 : 13
NUC84 : 13
NUC85 : 13
NUC86 : 13
NUC87 : 13
NUC88 : 13
NUC89 : 13
NUC90 : 13
NUC91 : 13
NUC92 : 13
NUC93 : 13
NUC94 : 13
NUC95 : 13
NUC96 : 13
NUC97 : 13
NUC98 : 13
NUC99 : 13
NUC100 : 13

PRG : 4.65 usec

DSMUC : 133
DSMPC : 125.85 MHz
DSMPT : 117338.00 Hz

IRPUC : 14
IRPPG : 500.00 MHz
IRPST : 152410.00 Hz
IRPATN : 511
IRPPW : 50.0 usec
IRBP : 30
IRBPD : 6
IRBPS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 23.4 c
CSPED : 14 Hz
GLYNT : DMSO

RESOL : 1.03 Hz
SFR : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 39.50 ppm
XE : 25604.77 Hz
XB : -720.53 Hz

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL4
COMNT : HZL-4 Pyridine VT28
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 64
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 18
PW1 : 5.50 usec

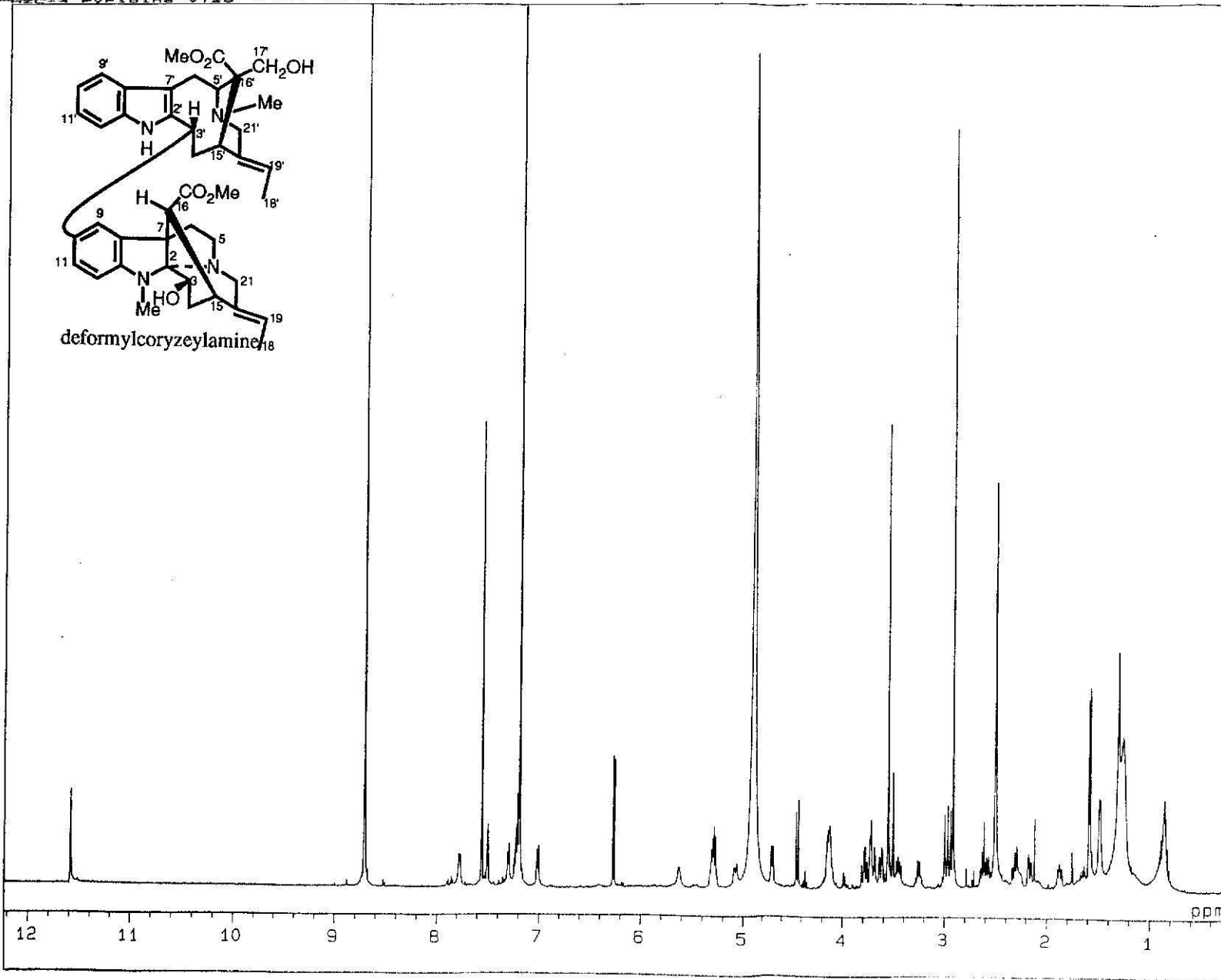
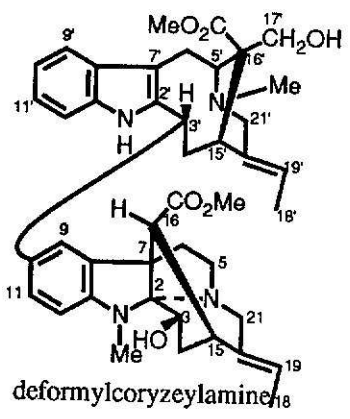
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 28.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : C5D5N

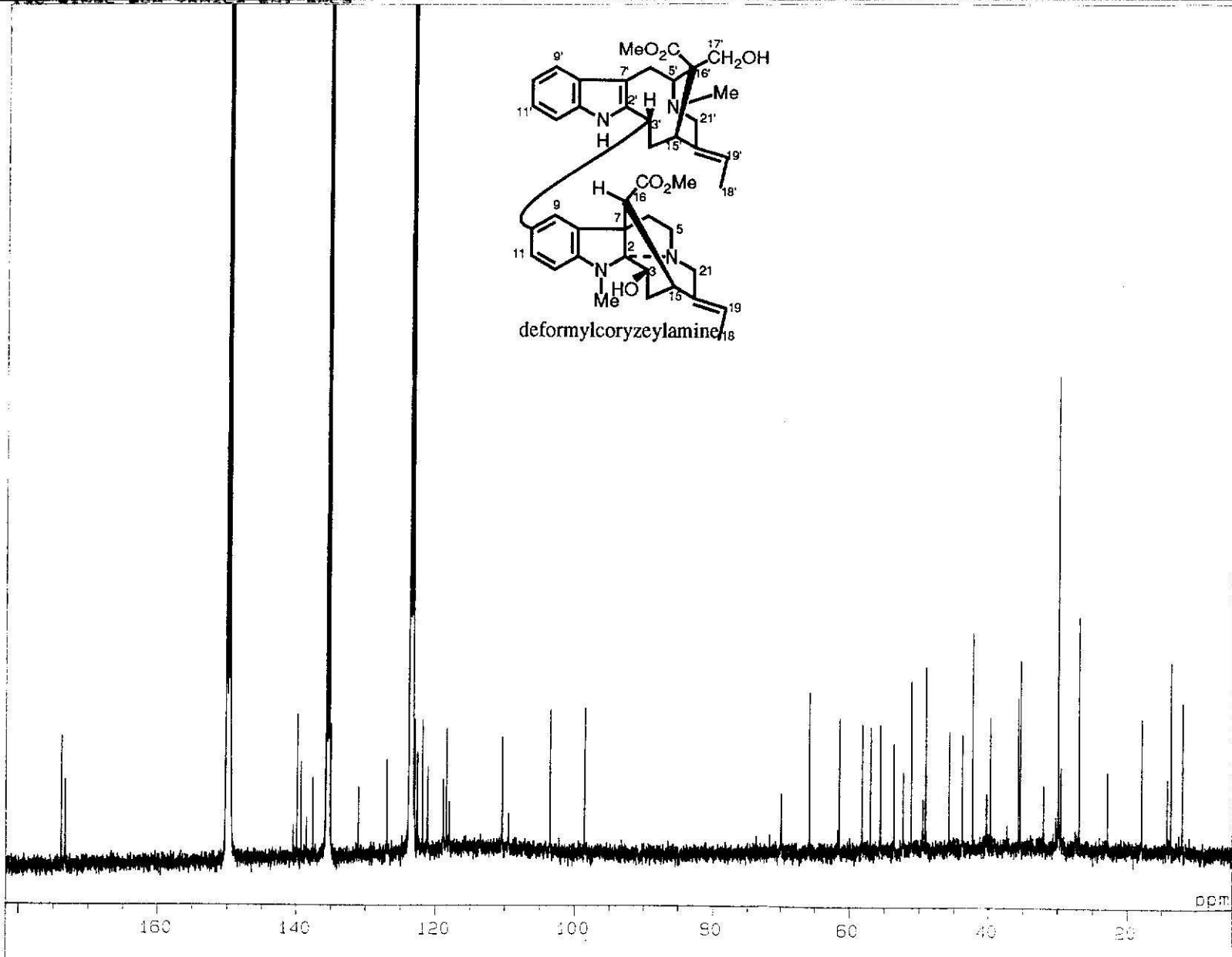
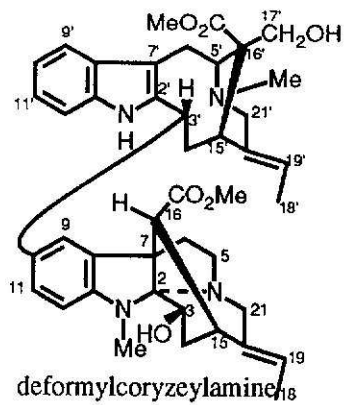
RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 7.19 ppm
XE : 6000.24 Hz
XS : -606.32 Hz
operator

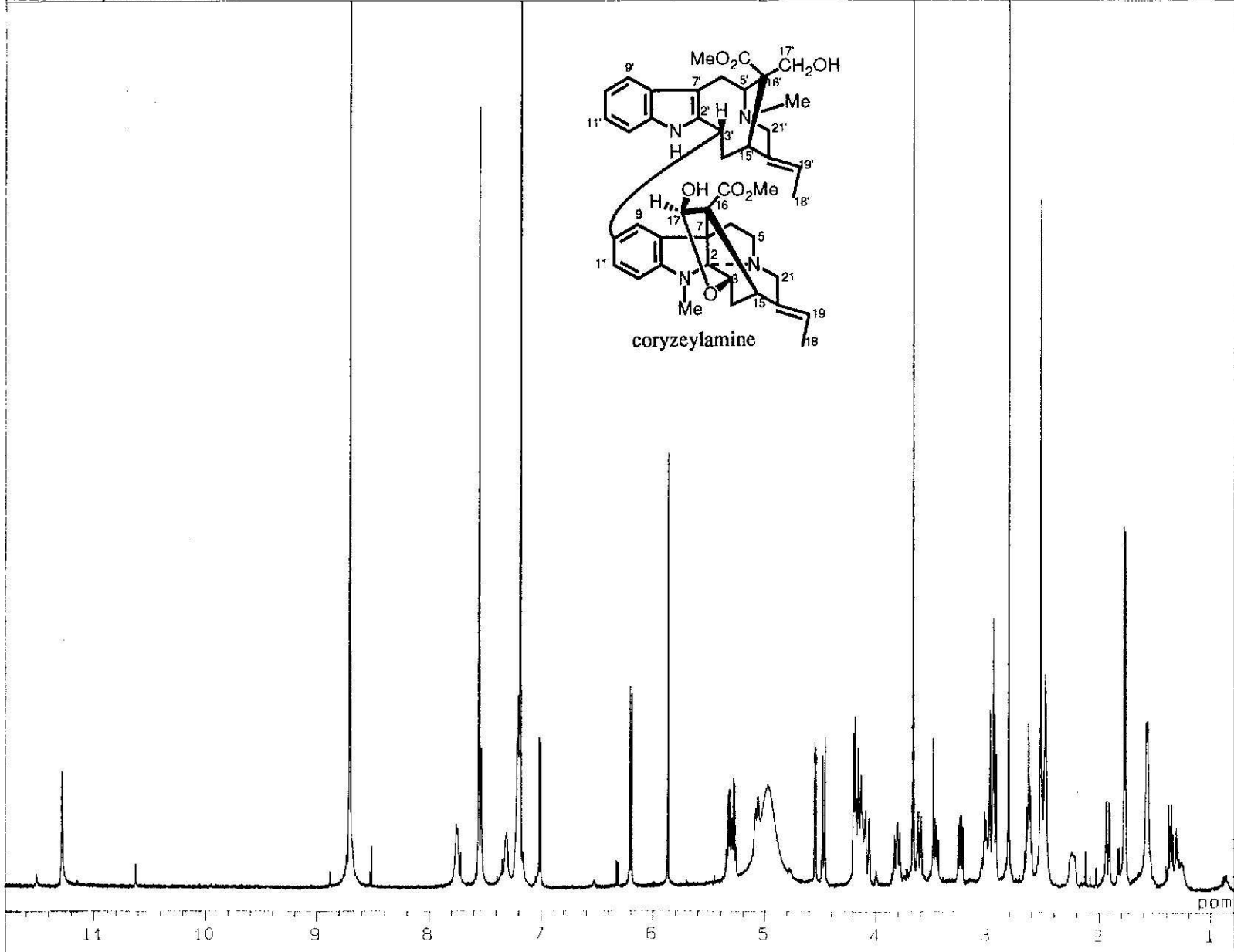
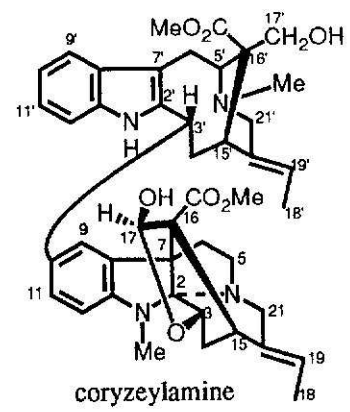
190



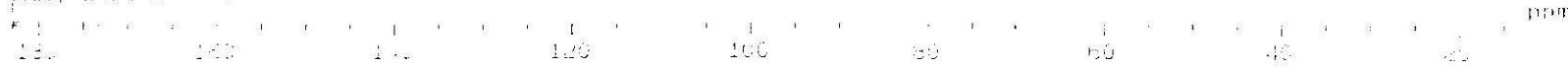
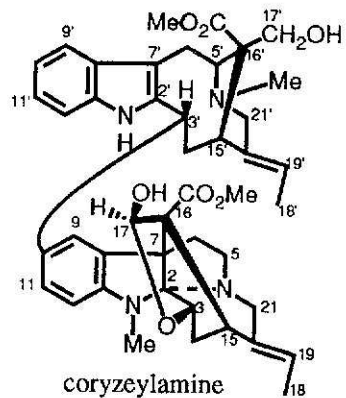
DFILE : ALPHA
 SFILE : YKHZL42BCM_E1S3
 COMNT : 13C SINGL BCM YKHZL4 EN
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 32768
 FREQU : 33898.31 Hz
 SCANS : 20000
 DUMMY : 4
 ACQTM : 0.9667 sec
 PD : 1.0333 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec
 OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127958.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162410.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : C5D5N
 RESOL : 1.03 Hz
 BF : 1.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 123.50 ppm
 XE : 22269.56 Hz
 XS : 947.08 Hz
 operator

191

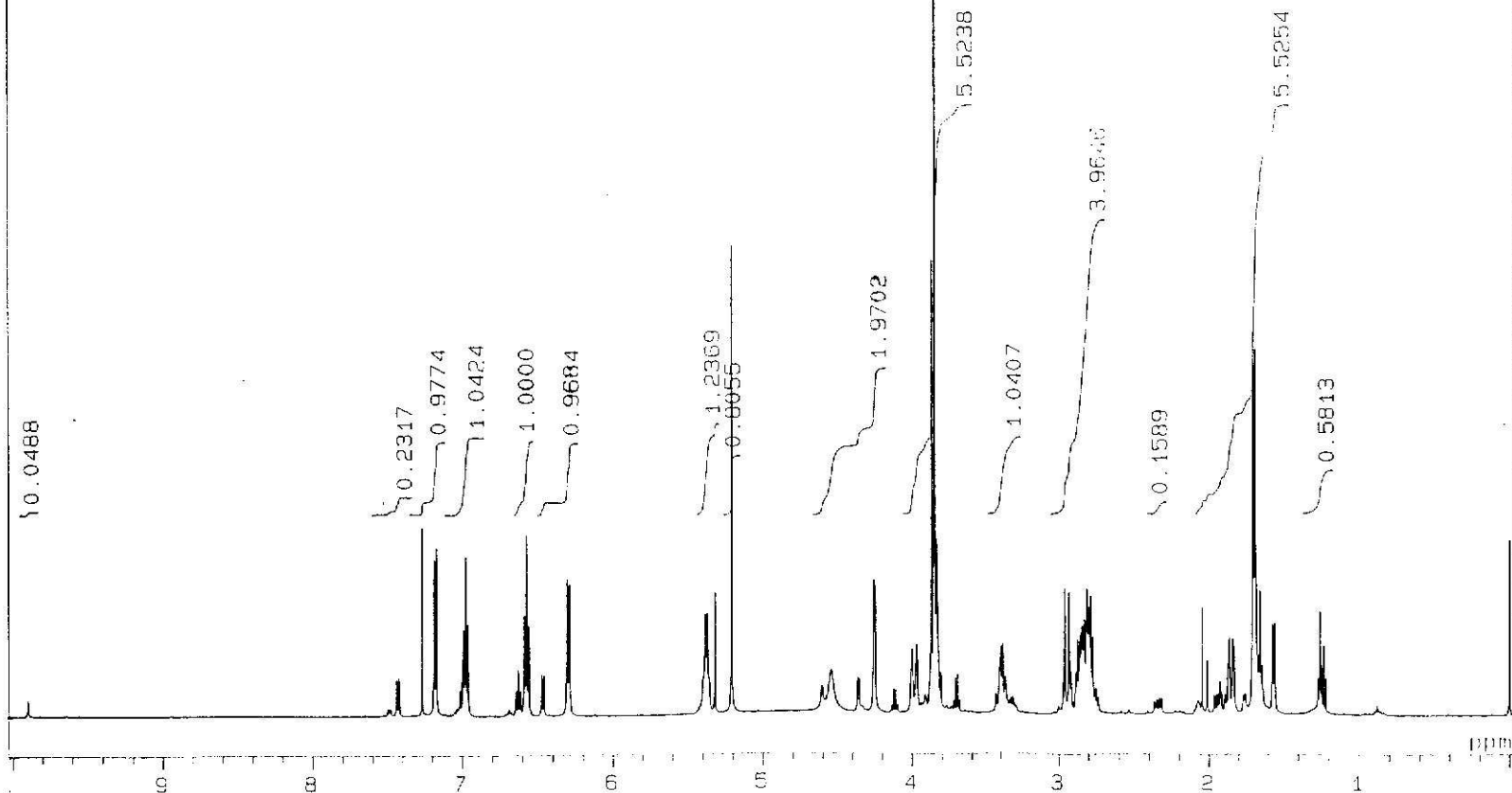
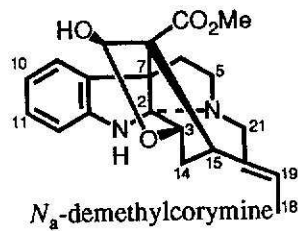




DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZL51PY
 COMNT : HZL5-1 Pyridine VT28
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 32
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 20
 PW1 : 5.50 usec
 OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRRNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 28.1 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : C5D5N
 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 7.19 ppm
 XE : 5500.24 Hz
 XS : -632.93 Hz
 operator



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZL51PYBCM
 COMNT : HZL5-1 Pyridine BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 65536
 FREQU : 30030.03 Hz
 SCANS : 16200
 DUMMY : 4
 ACQTM : 2.1823 sec
 PD : 1.5000 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec
 OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127782.65 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 0
 IRAPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 30
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 12 Hz
 SLVNT : C5D5N
 RESOL : 0.46 Hz
 BF : 1.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 123.50 ppm
 XE : 22123.41 Hz
 XS : 559.26 Hz
 operator



DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL6

COMNT : HZL-6
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 32
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 15

PW1 : 5.50 usec

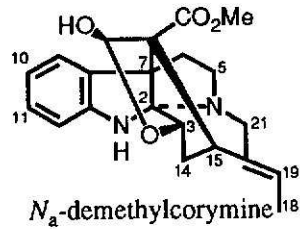
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 21.9 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 5032.23 Hz
XS : -5.13 Hz

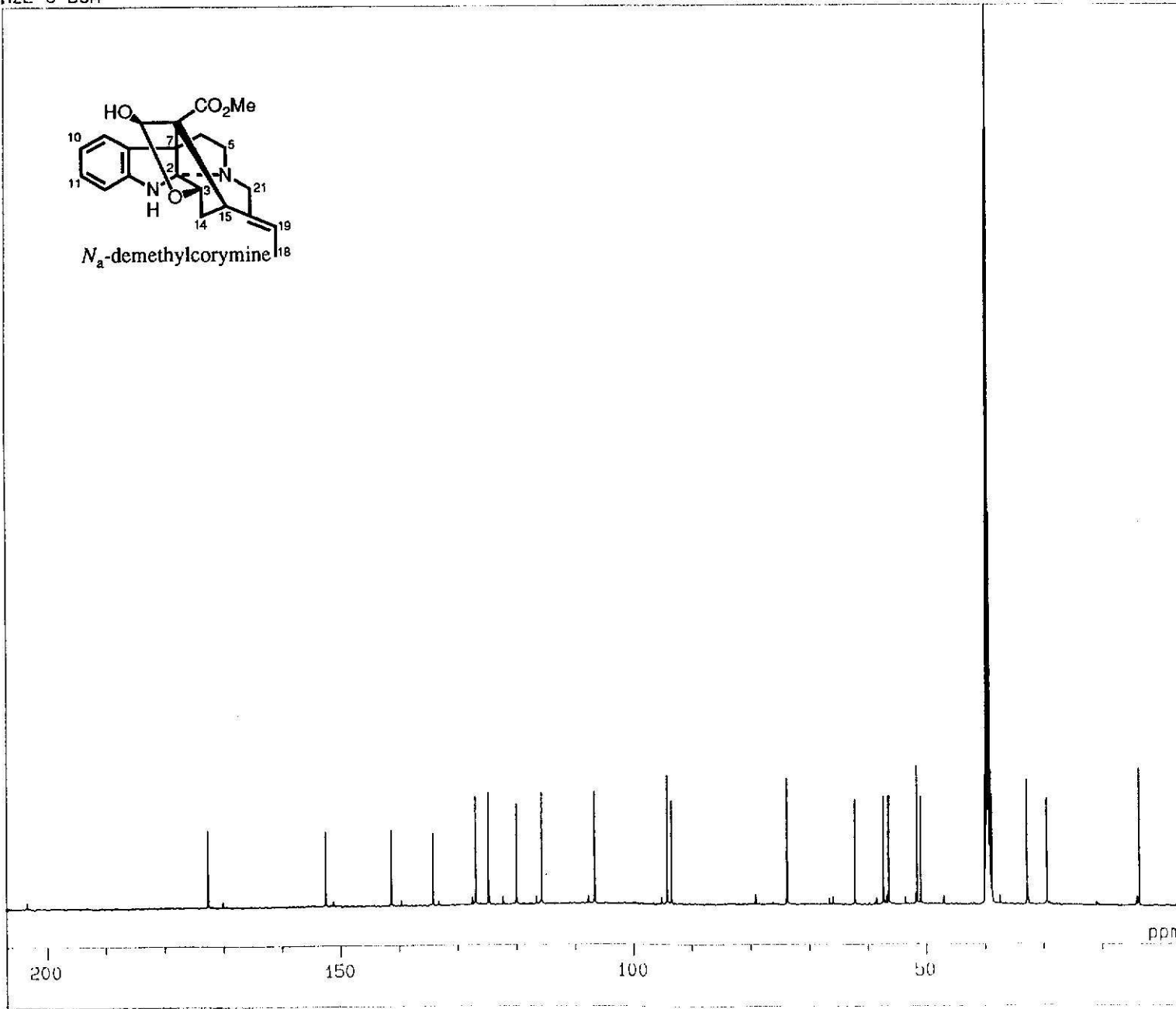
operator



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZL6BCM
 COMNT : HZL-6 BCM
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : BCM
 POINT : 65536
 FREQU : 30030.03 Hz
 SCANS : 12000
 DUMMY : 4
 ACQTM : 2.1823 sec
 PD : 1.5000 sec
 RGAIN : 23
 PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
 OBFRQ : 125.65 MHz
 OBSET : 127782.65 Hz
 IANUC : 1H
 IAFRQ : 500.00 MHz
 IASET : 162160.00 Hz
 IRATN : 0
 IAPPW : 50.0 usec
 IABP1 : 30
 IABP2 : 6
 IARNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 28.0 c
 CSPED : 13 Hz
 SLVNT : DMSO

RESOL : 0.46 Hz
 BF : 3.00 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 39.50 ppm
 XE : 25238.40 Hz
 XS : -998.24 Hz



operator

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL7

COMNT : HZL-7
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 18
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 18

PW1 : 5.50 usec

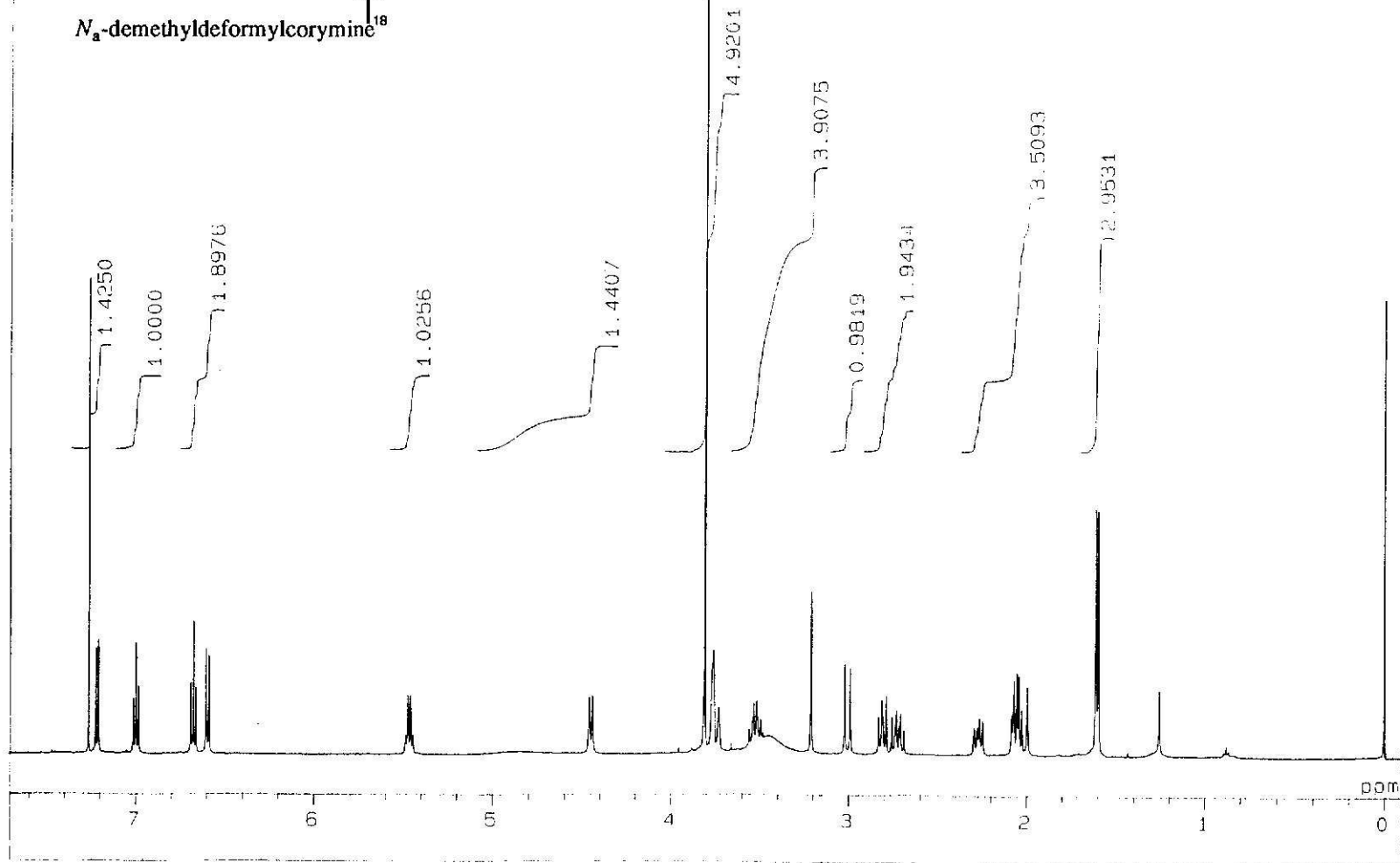
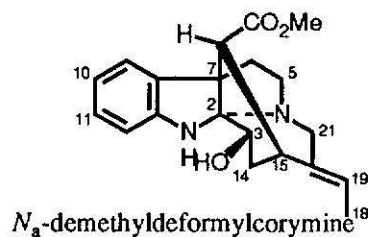
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRANS : 0

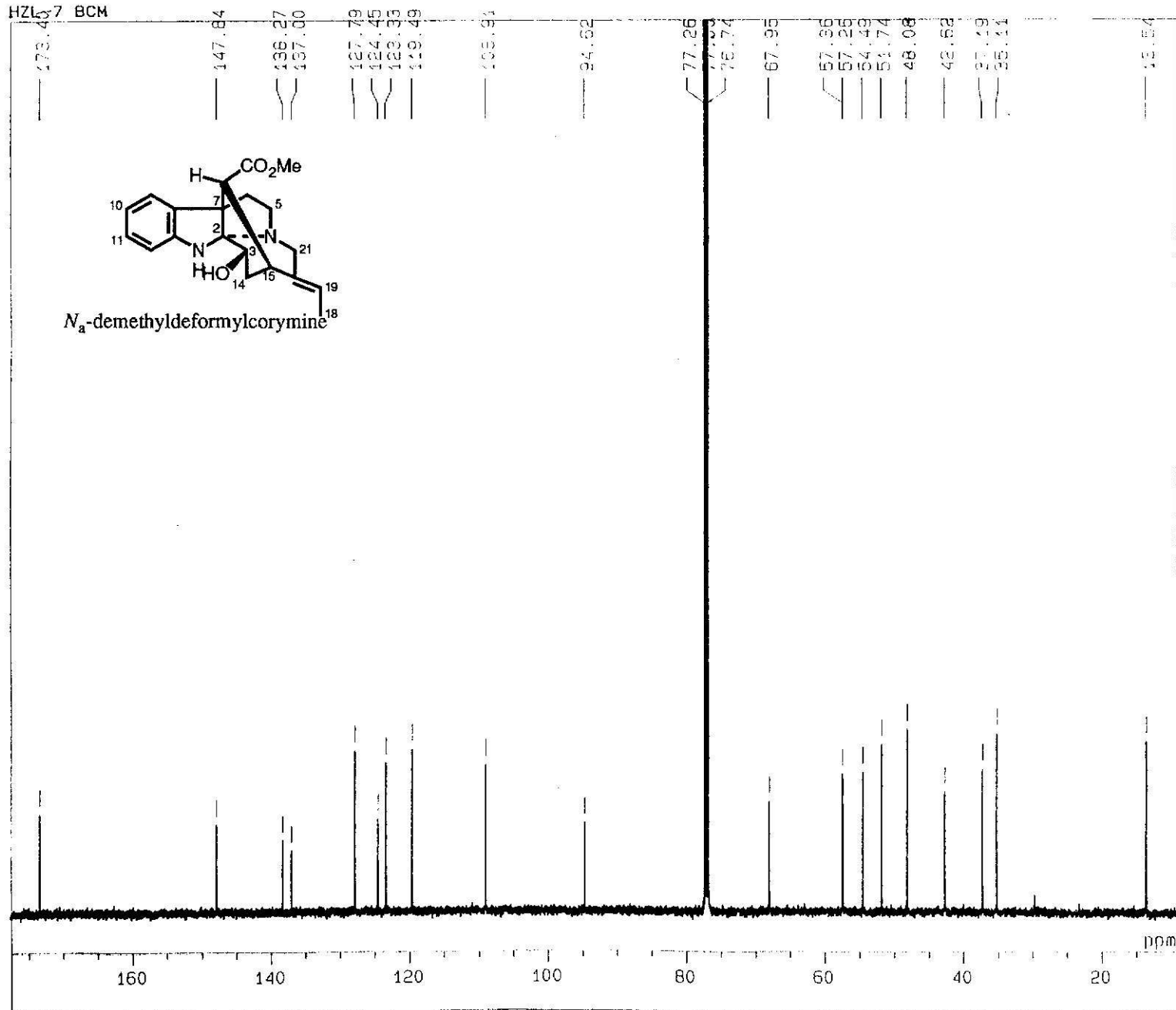
ADBIT : 16
CTEMP : 22.5 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 3904.54 Hz
XS : 590.45 Hz

operator



HZL-7 BCM



DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL7BCM

COMNT : HZL-7 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 1664
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

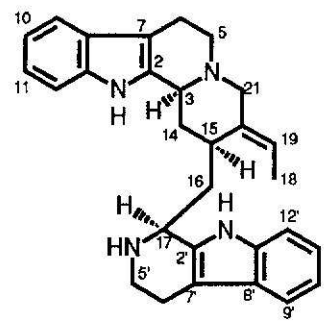
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

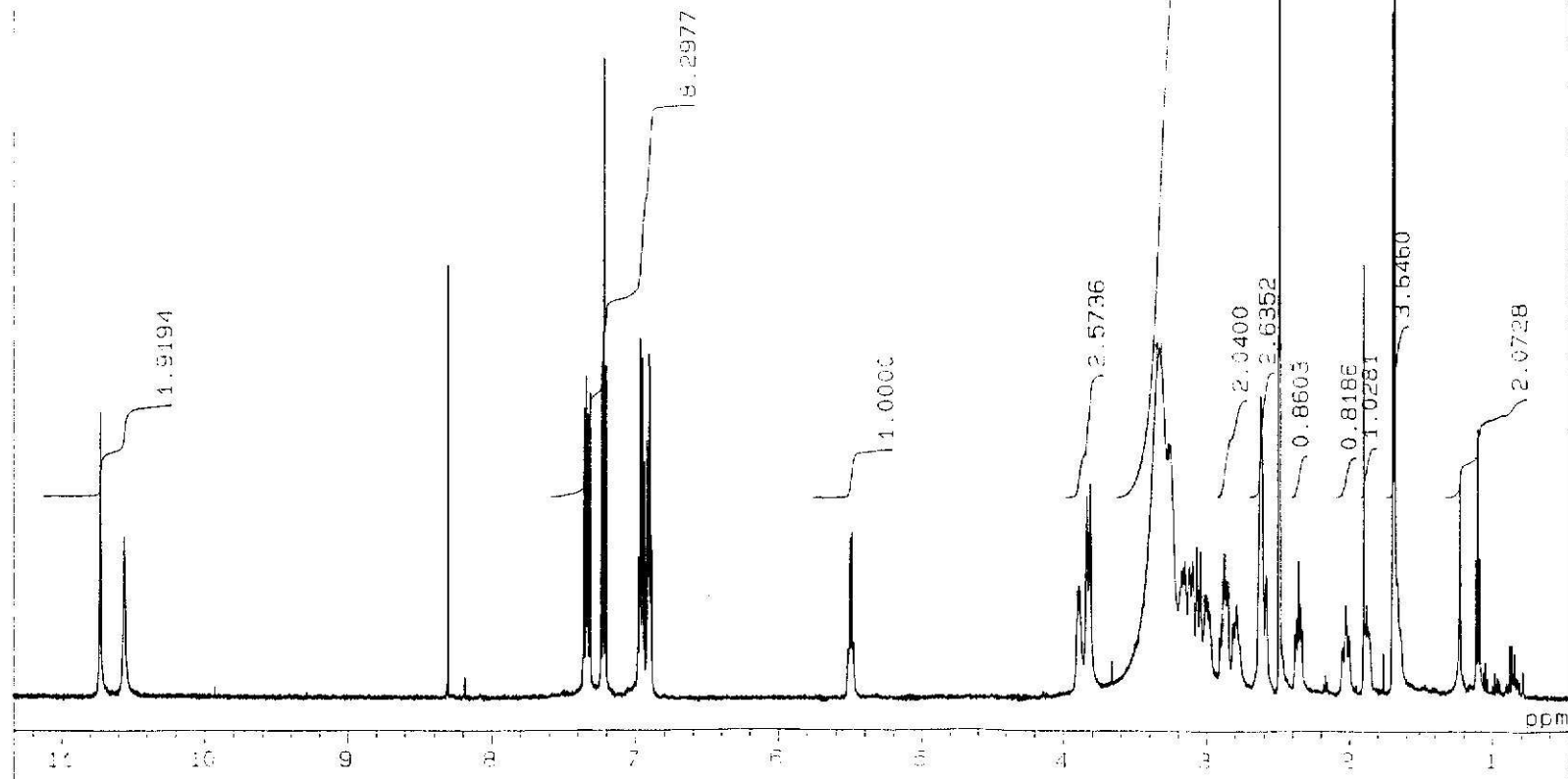
ADBIT : 16
CTEMP : 23.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 21205.13 Hz
XS : 738.88 Hz

operator



17S 17,4',5',6'-tetrahyrosambarenine



DFILE : ALPHA
 SFILE :
 COMNT : 1H
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 8
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 18
 PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
 OBFREQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
 IRFREQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRRPW : 50.0 usec
 IRBP1 : 25
 IRBP2 : 6
 IRANS : 0

ADBIT : 16
 CTEMP : 27.9 c
 CSPED : 12 Hz
 SLVNT : DMSO

RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 2.49 ppm
 XE : 5447.02 Hz
 XS : -457.40 Hz
 operator

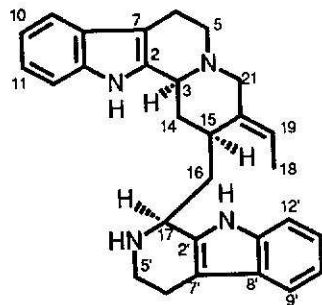
22-JUN-1994 09:24:16.48

DFILE : ALPHA
SFILE : YKHZL102BCM_E1S3COMNT : 13C SINGL BCM YKHZL10 EN:
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 32768
FREQU : 33898.31 Hz
SCANS : 8400
DUMMY : 4
ACQTM : 0.9667 sec
PD : 1.0333 sec
RGAIN : 23

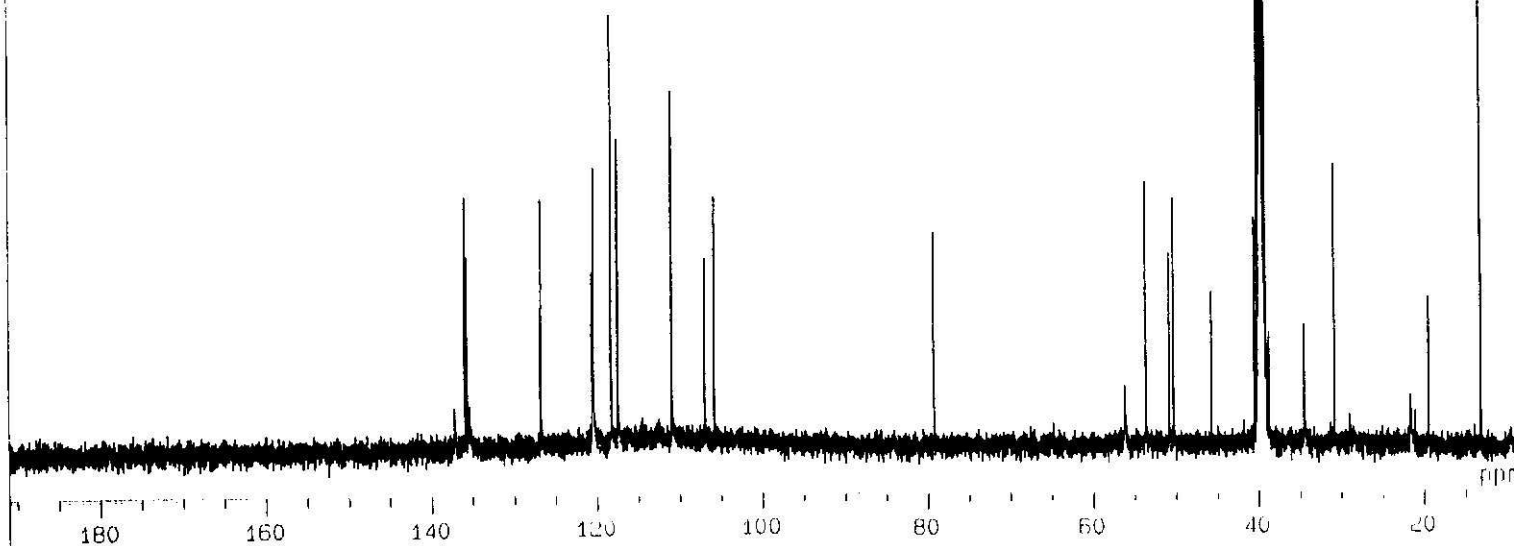
PW1 : 4.85 usec

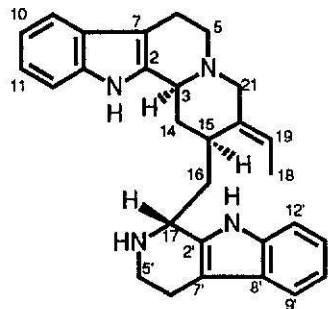
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127958.00 HzIRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162410.00 Hz
IRATN : 511
IARPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRPNS : 0ADBIT : 16
CTEMP : 28.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : DMSORESOL : 1.03 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
HEFVL : 39.50 ppm
XE : 23036.12 Hz
XS : 68.28 Hz

operator

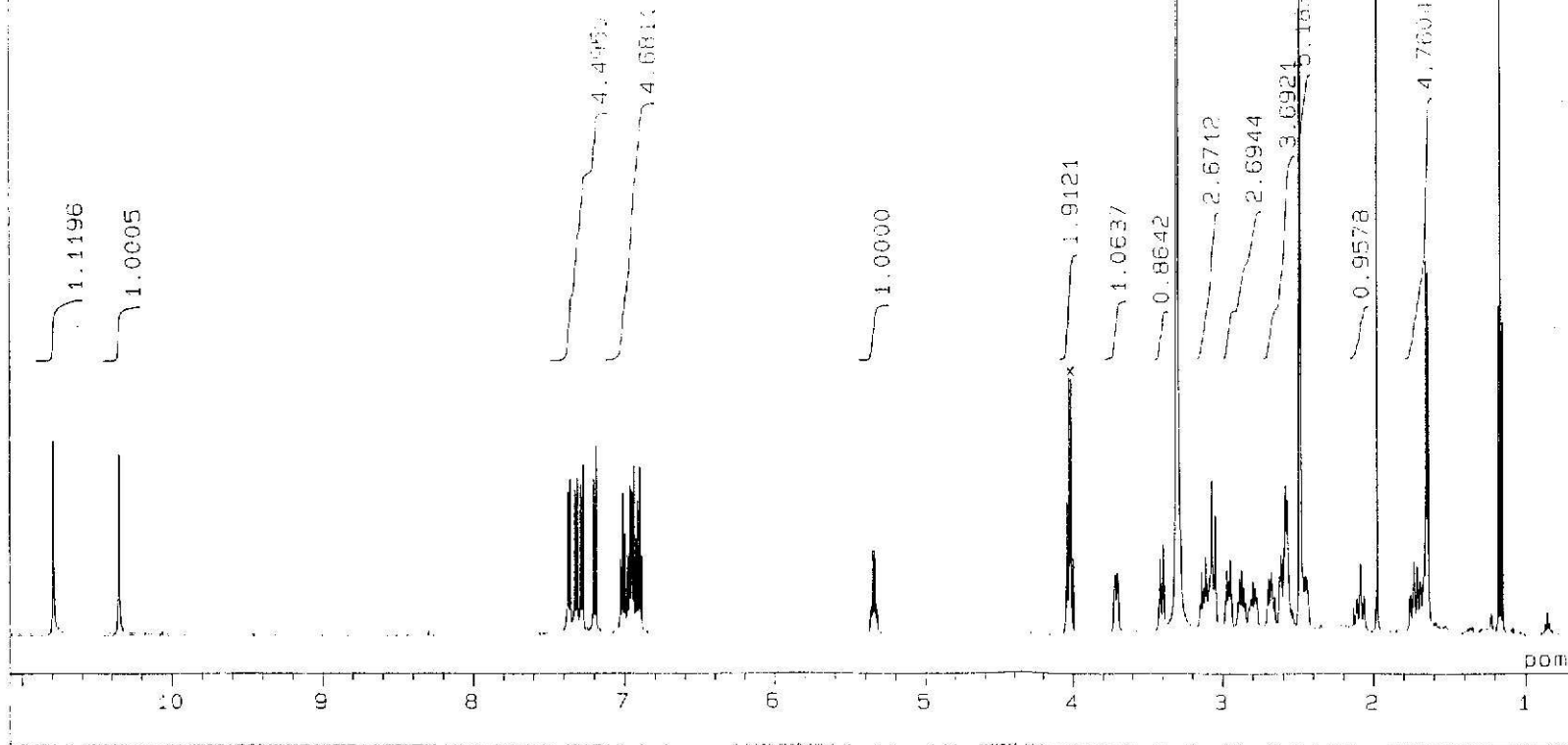


17S 17,4',5',6'-tetrahydrousambarene





17R 17,4',5',6'-tetrahydrosambarene



DFILE : ALPHA
SFIL : YKSANANHZL12DMSO

COMNT : HZL-12 DMSO
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 32
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 18

PW1 : 5.50 usec

OBNUC : 1H
OBFREQ : 500.00 MHz
OBSET : 162410.00 Hz

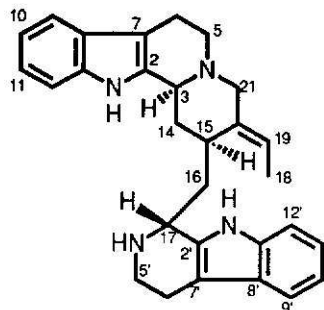
IRNUC : 1H
IRFREQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 28.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : DMSO

RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 2.49 ppm
XE : 5191.65 Hz
XS : -457.40 Hz

operator

200



17R 17,4',5',6'-tetrahydrosambarene

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL12BCM

COMNT : HZL-12 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 14480
DUMMY : 32
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

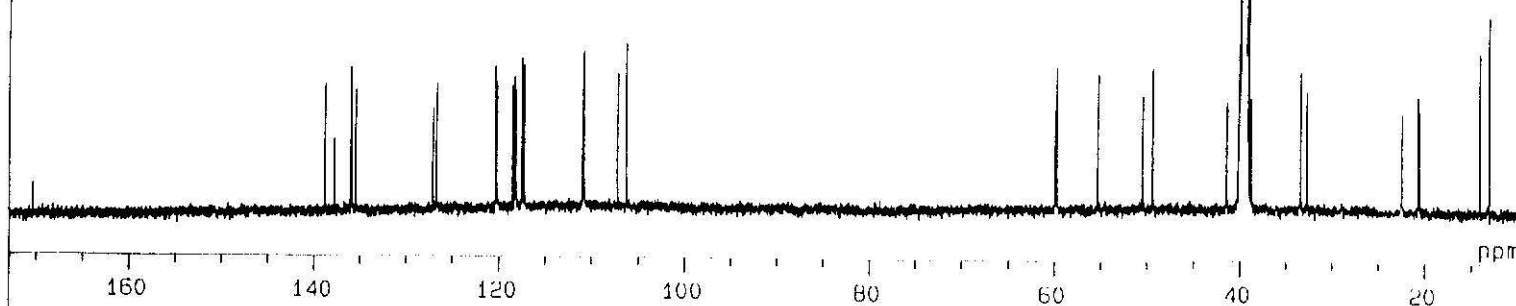
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

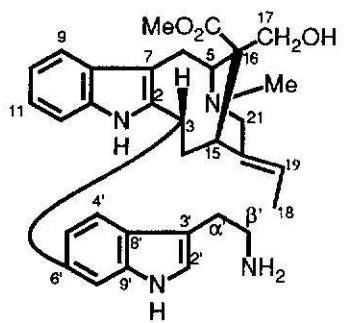
IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRANS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 28.0 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : DMSO

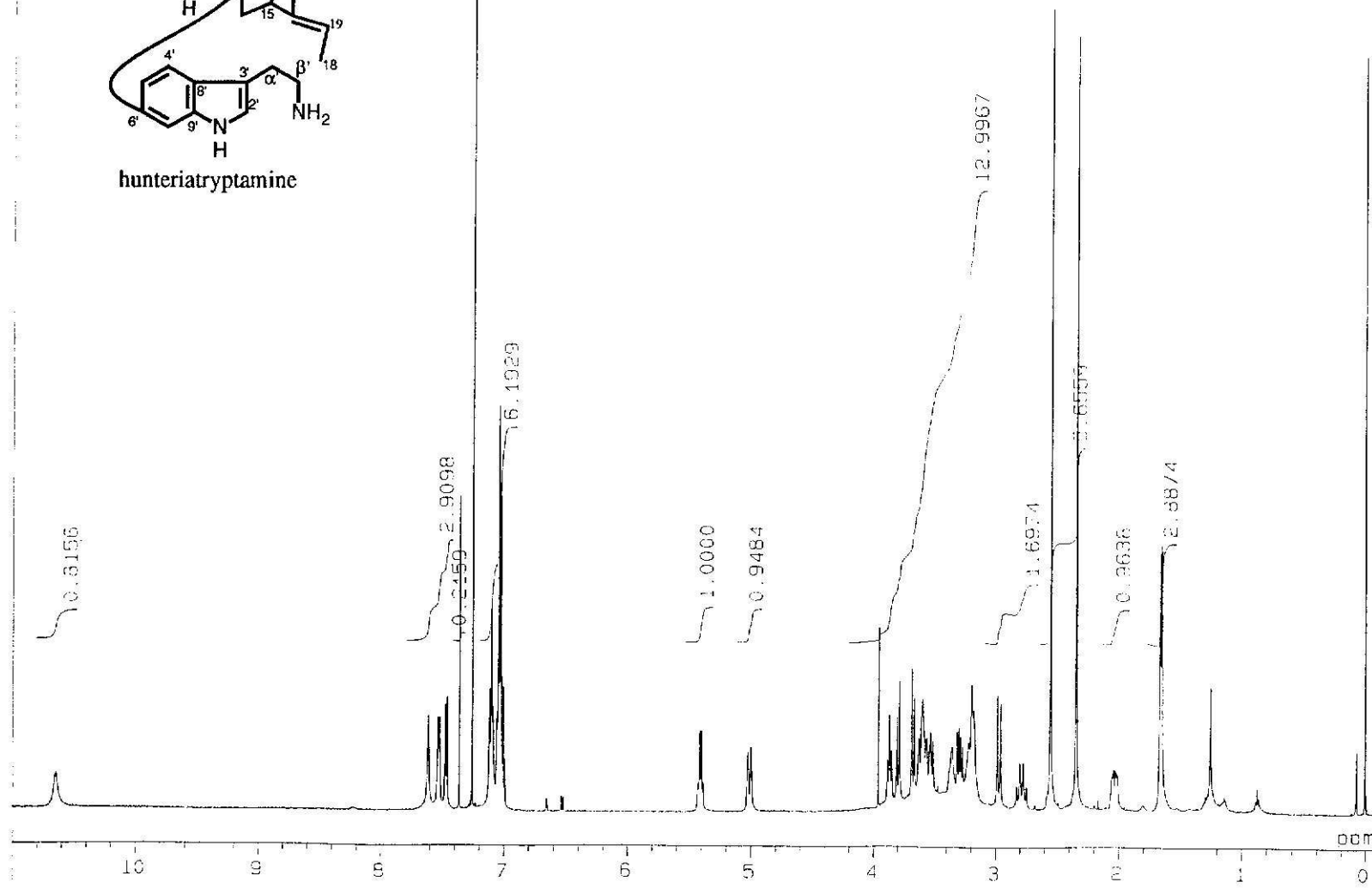
RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 39.50 ppm
XE : 20566.37 Hz
XS : 938.67 Hz

operator

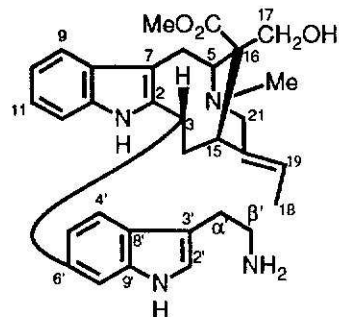




hunteriatryptamine



DFILE : ALPHA
 SFILE : YKSANANHZL2m
 COMNT : HZL-2m
 EXMOD : SINGL
 IRMOD : NON
 POINT : 32768
 FREQU : 8000.00 Hz
 SCANS : 32
 DUMMY : 1
 ACQTM : 4.0960 sec
 PD : 3.0000 sec
 RGAIN : 18
 PW1 : 5.50 usec
 OBNUC : 1H
 OBFRQ : 500.00 MHz
 OBSET : 162410.00 Hz
 IRNUC : 1H
 IRFRQ : 500.00 MHz
 IRSET : 162160.00 Hz
 IRATN : 511
 IRAPW : 50.0 usec
 IABP1 : 25
 IABP2 : 6
 IARNS : 0
 ADBIT : 16
 CTEMP : 22.4 c
 CSPED : 14 Hz
 SLVNT : CDCL3
 RESOL : 0.24 Hz
 BF : 0.01 Hz
 T1 : 0.00 %
 T2 : 0.00 %
 T3 : 90.00 %
 T4 : 100.00 %
 REFVL : 0.00 ppm
 XE : 5551.51 Hz
 XS : -235.96 Hz
 operator



hunteriatryptamine

DFILE : ALPHA
SFILE : YKSANANHZL2MBCM

COMNT : HZL-2m BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 7200
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

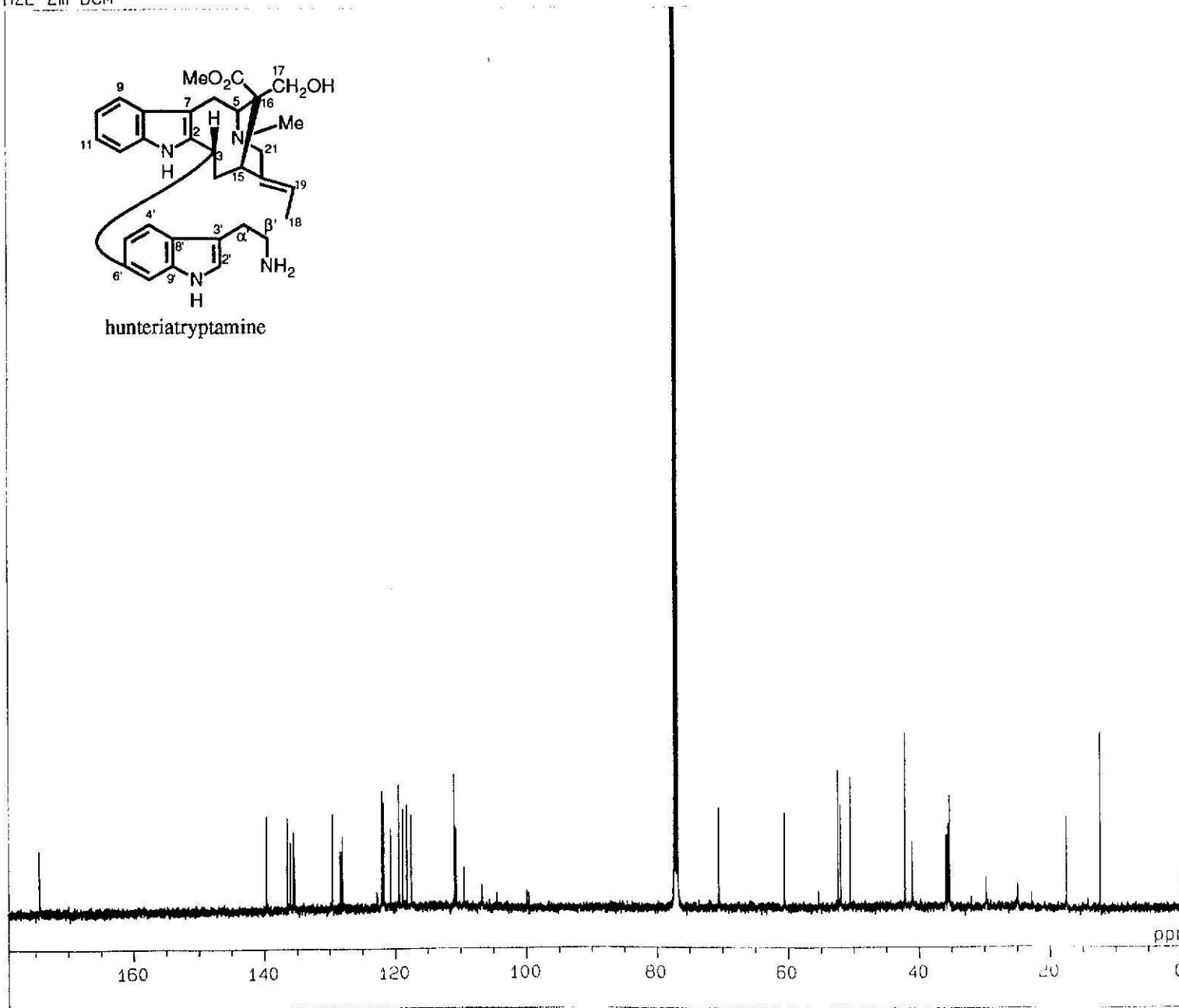
OBNUC : 13C
OBFREQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

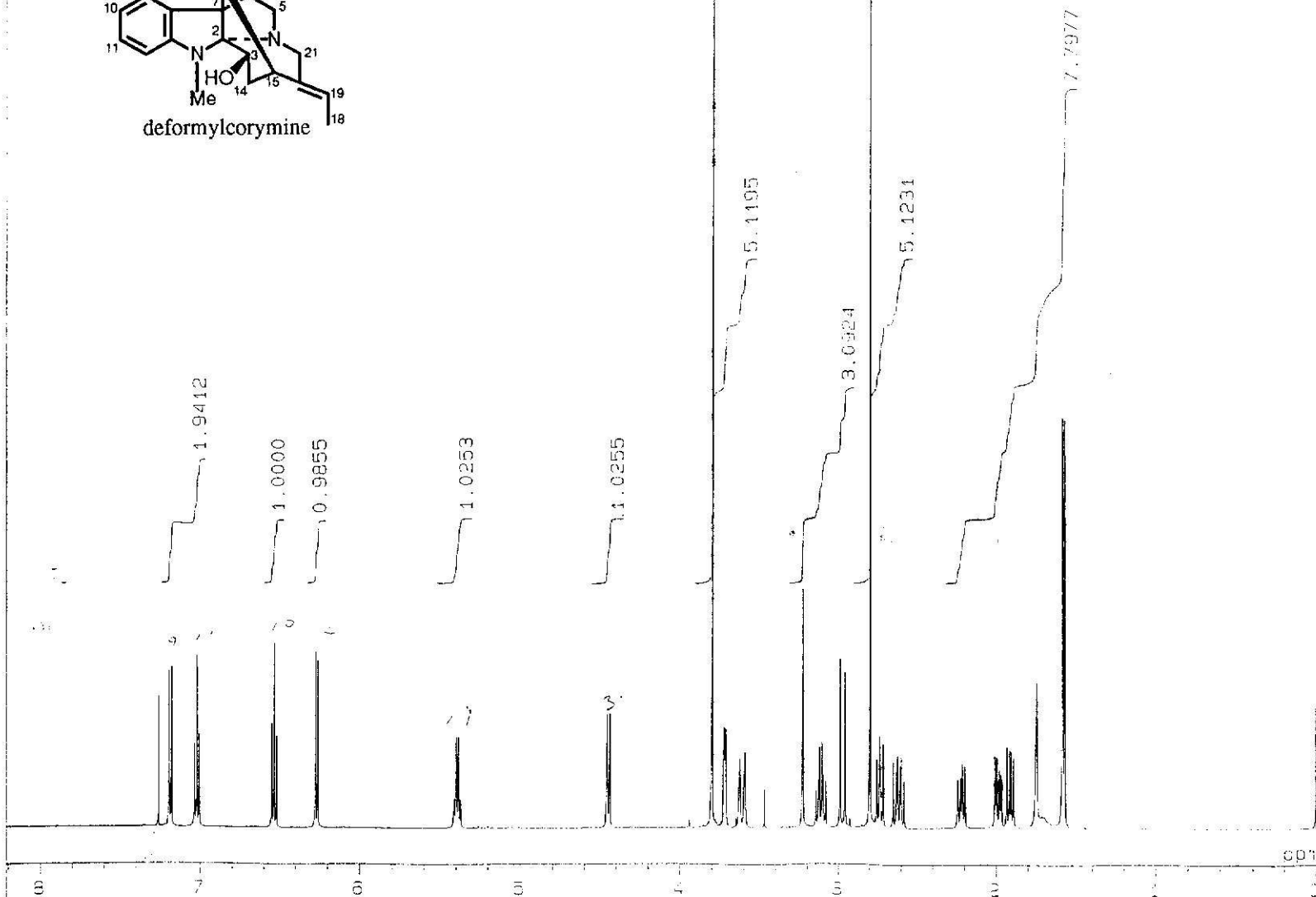
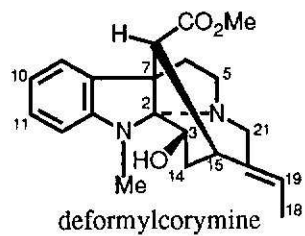
IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 23.2 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XL : 22682.90 Hz
XS : 1277.98 Hz

operator





DFILE : ALPHA
SFILE : YKMIYABEA45

CMNT : Deformylcorymine Natur
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
PCINT : 32768
FREQU : 8000.00 Hz
SCANS : 12
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 15
PW1 : 5.50 usec

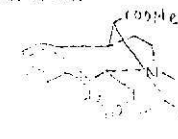
CBNUC : 1H
CBFRQ : 500.00 MHz
CBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRBPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRANS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 24.1 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

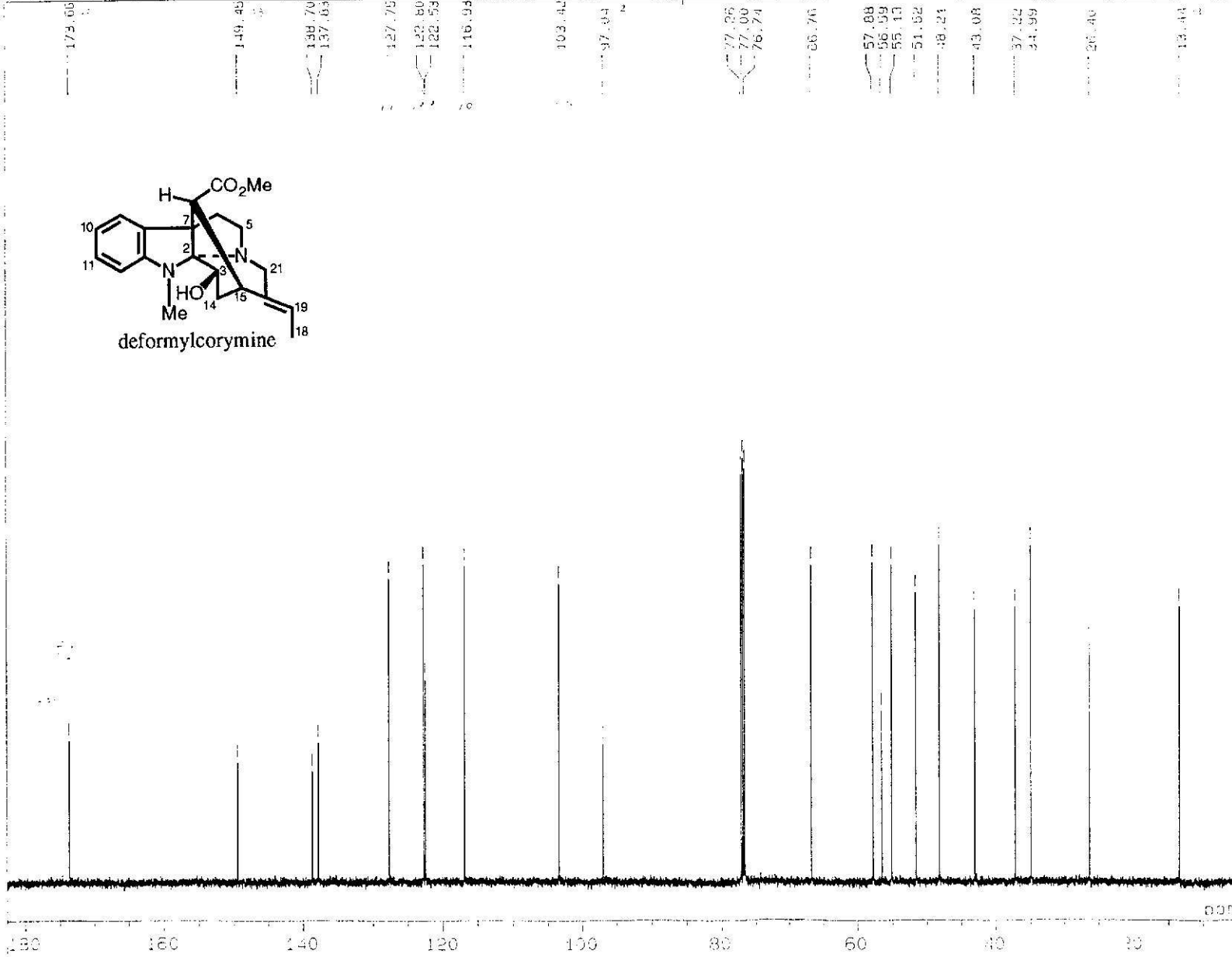
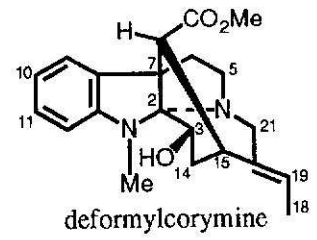
RESOL : 0.24 Hz
SF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 4127.93 Hz
XS : 447.02 Hz

operator



Deformylcorymine (H)

704



DFILE : ALPHA
SFILE : YKMIYABEA45BCM

COMNT : Deformylcorymine BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 65536
FREQU : 30030.03 Hz
SCANS : 400
DUMMY : 4
ACQTM : 2.1823 sec
PD : 1.5000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 4.85 usec

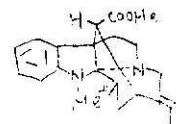
OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127782.65 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 0
IRPPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRANS : 0

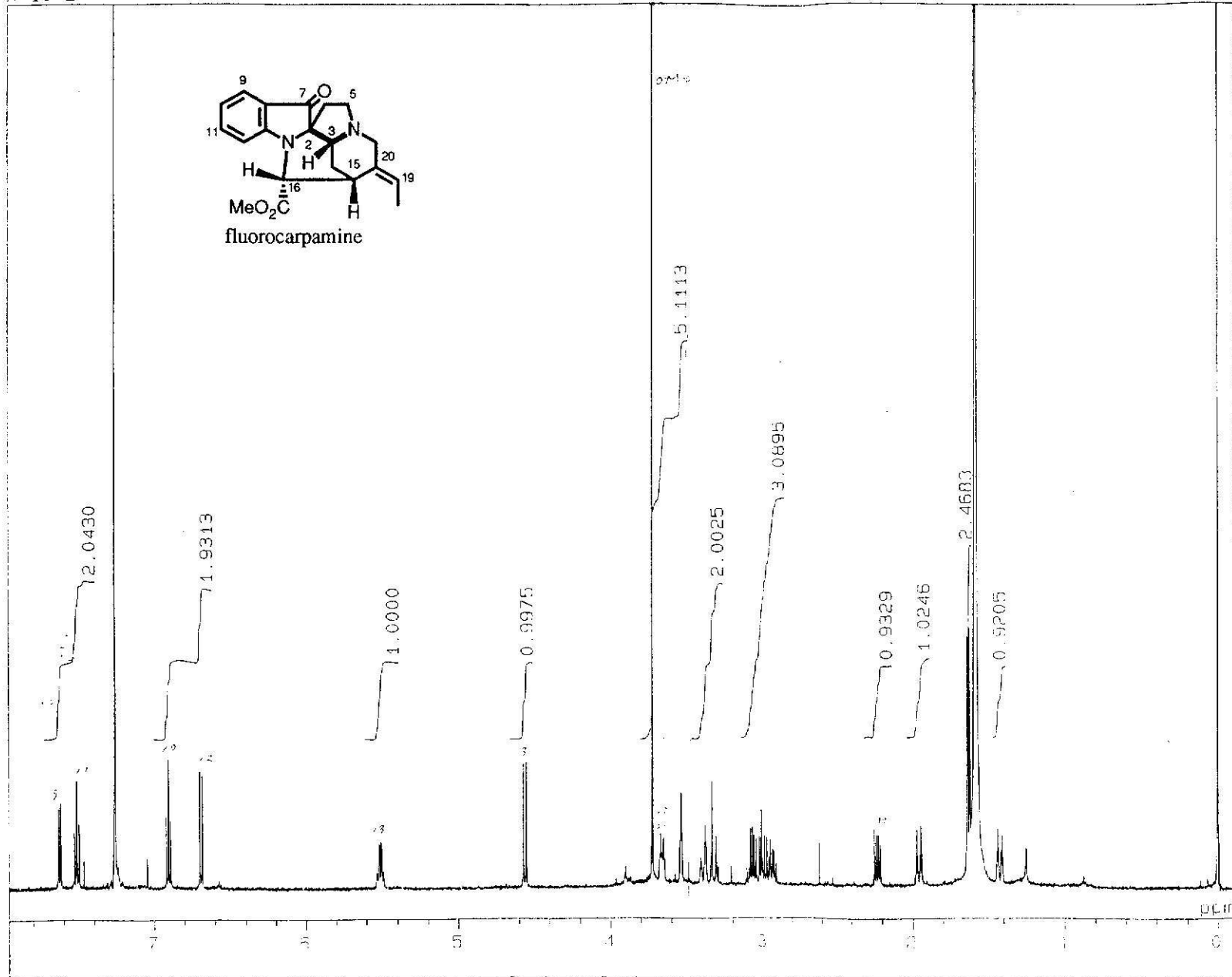
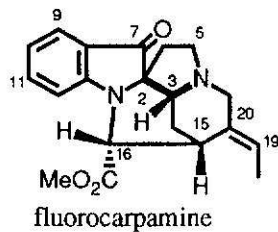
ADBIT : 16
CTEMP : 25.2 c
CSPED : 13 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 0.46 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 22402.93 Hz
XS : 699.02 Hz
operator

205



deformylcorymine (t)



DFILE : ALPHA
SFILE :

COMNT : A-10-2
EXMCD : SINGL
IRMCD : NON
POINT : 32768
FREQ : 8000.00 Hz
SCANS : 58
DUMVY : 1
ACQTM : 4.0960 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 23
PW1 : 5.50 usec

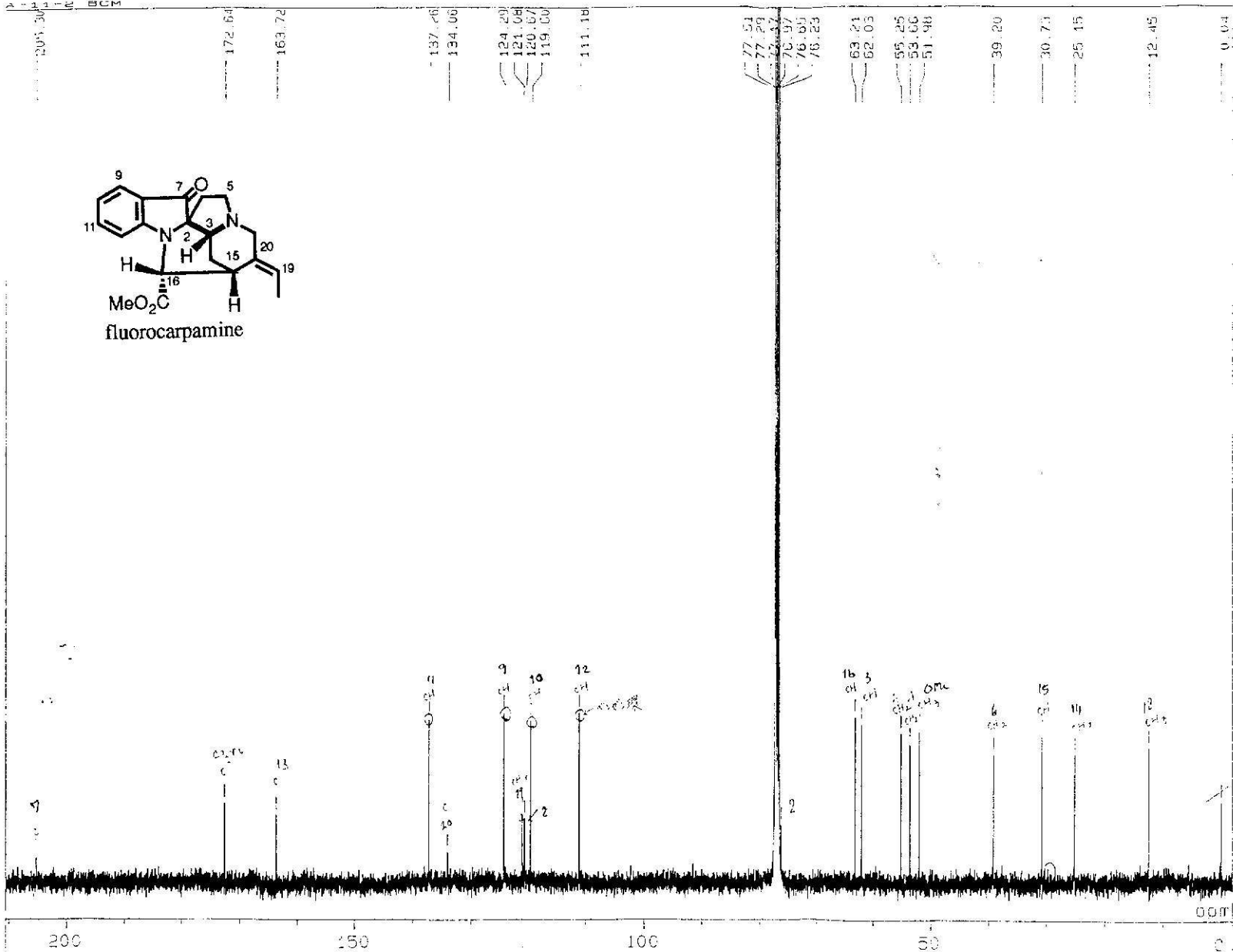
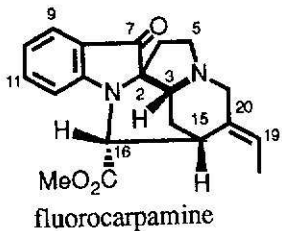
OBNUC : 1H
OBFRQ : 500.00 MHz
OBSET : 162410.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162160.00 Hz
IRATN : 511
IRAPW : 50.0 usec
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
IRANS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 23.0 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESCL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 4042.72 Hz
XS : 532.10 Hz

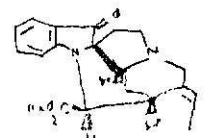
operator



```

17-OCT-1994 08:32:39.86
EXMCD : SINGL
IRMCD : BCM
OBNUC : 13C
OBFRQ : 100.40 MHz
OBSET : 135500.00 Hz
PW1 : 4.55 usec
POINT : 65536
SAMPO : 65536
TIMES : 20000
SCANS : 20000
DJMMY : 4
FREQU : 27100.27 Hz
FILTR : 13550 Hz
ACSTM : 2.4183 sec
DEADT : 10.00 usec
DELAY : 14.76 usec
PD : 1.3000 sec
ADBIT : 16
RGAIN : 23
IRNUC : 1H
IRFRQ : 399.65 MHz
IRBET : 134500.00 Hz
IRRPW : 45.0 usec
IRATN : 511
IRRNS : 0
IRBP1 : 25
IRBP2 : 6
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
XE : 21370.99 Hz
XS : -378.16 Hz
REFVL : 77.00 ppm
DFILE : ALPHA
MENUF : YK-BCM
SHMFL : TH5
LKSET : 61679.1 Hz
LKLEV : 200
LGAIN : 20
LKPHS : 237.66 deg
LKSIG : 1279
CTEMP : 23.8 c
CSPED : 11 Hz
FIELD : -13425
  
```

207

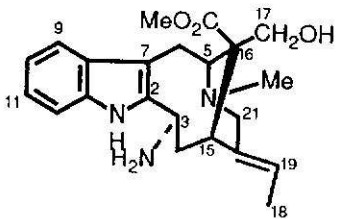
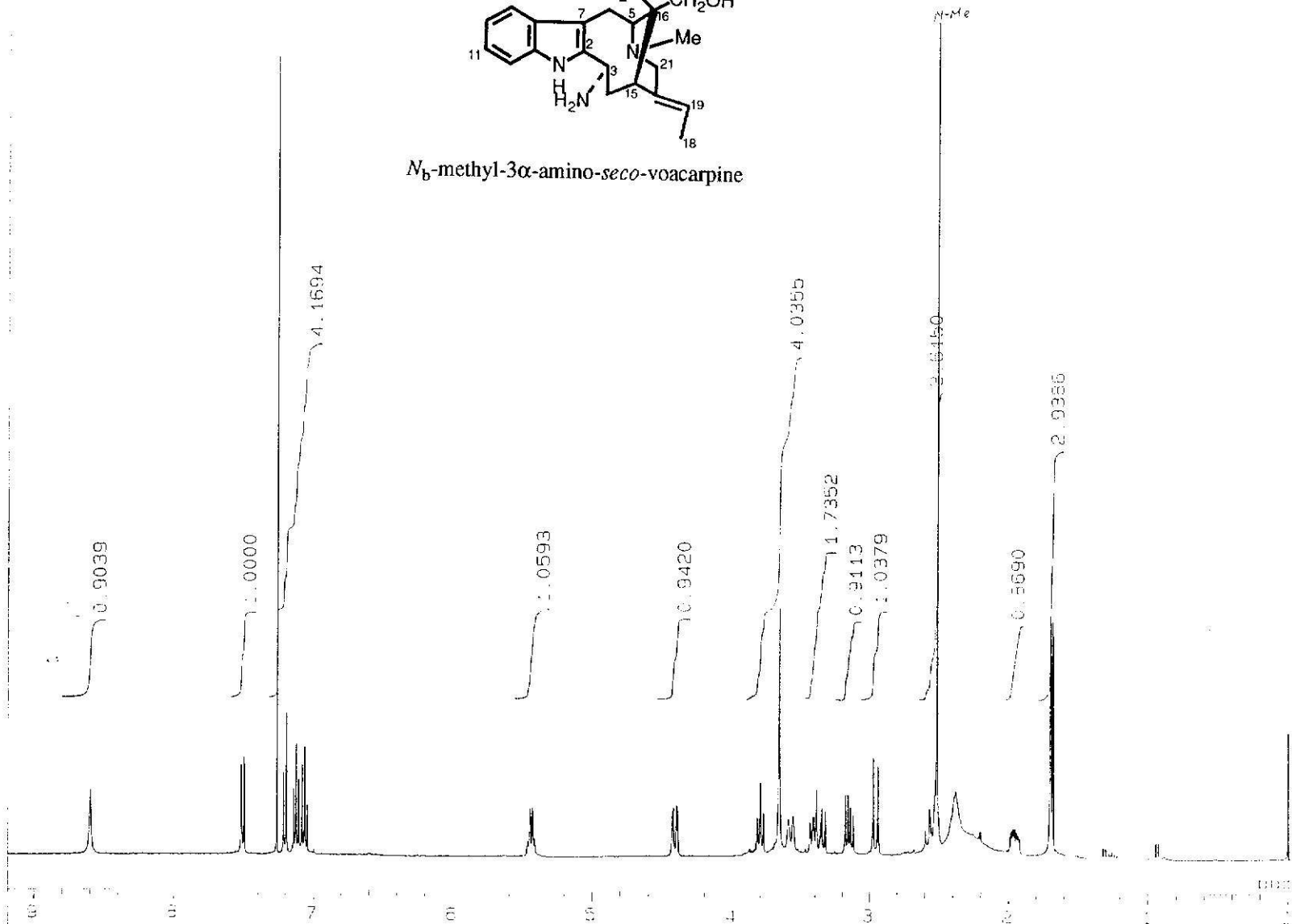


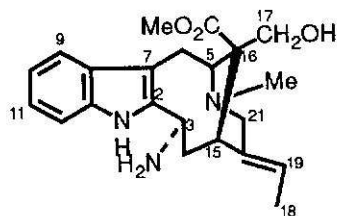
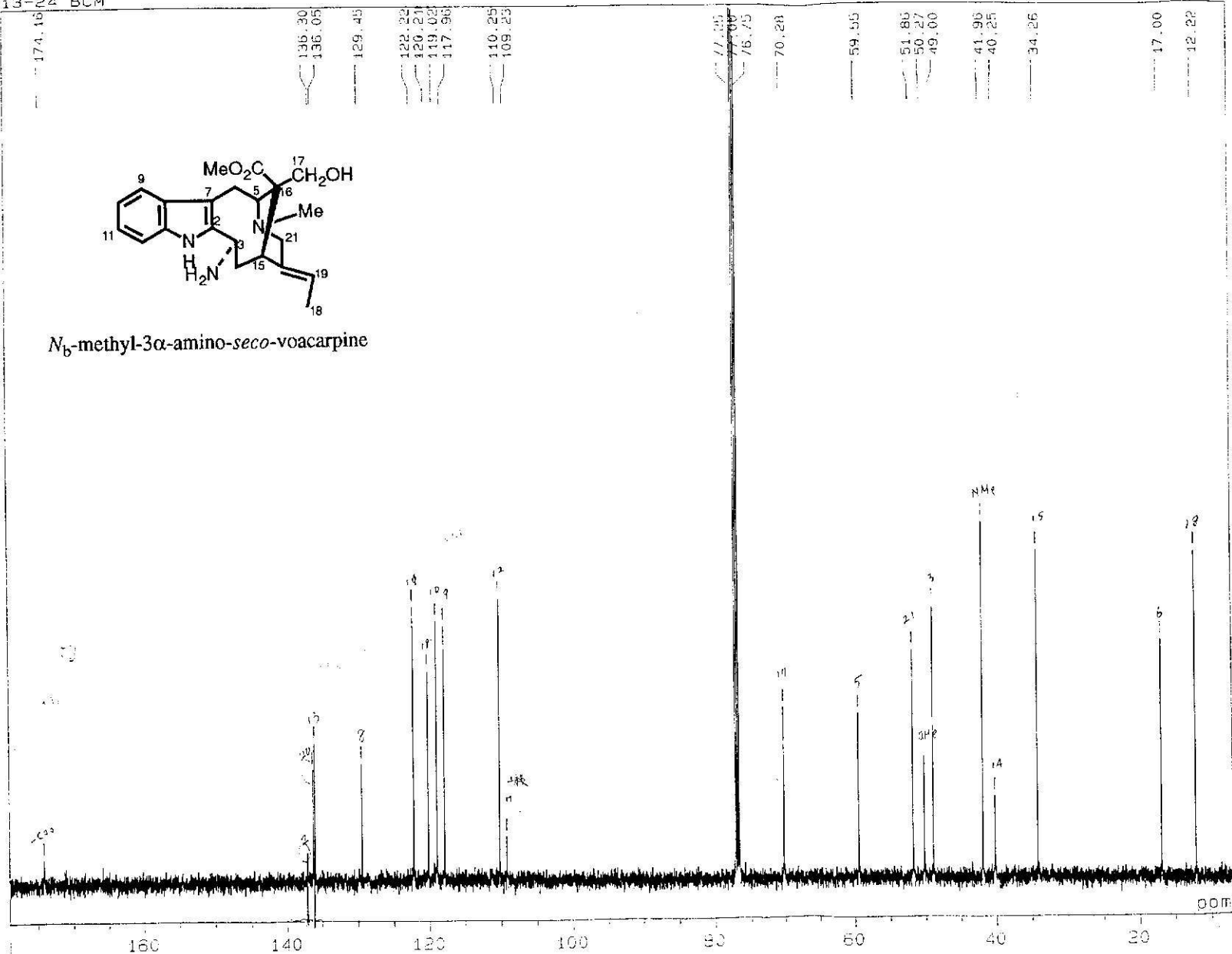
fluorocarpamine
C₁₇H₂₃N₂O₃

See above for H₁BC correlation

DFILE : ALPHA
SF FILE : YKMIYABE1324COMNT : 13-24
EXMOD : SINGL
IRMOD : NON
POINT : 32758
FREQU : 7993.51 Hz
SCANS : 16
DUMMY : 1
ACQTM : 4.0993 sec
PD : 3.0000 sec
RGAIN : 16

PWI : 4.50 usec

OBNUC : 1H
OBFRO : 399.65 MHz
OBSET : 135352.38 HzIRNUC : 1H
IRFRO : 399.65 MHz
IRSET : 134300.00 Hz
IRATN : 511
IRRPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRS : 0ARBIT : 16
CTEMP : 22.9 c
CSPED : 9 Hz
SLVNT : CDCL3RESOL : 0.24 Hz
BF : 0.01 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 0.00 ppm
XE : 3699.43 Hz
XS : 1020.55 Hz
operator*N*₆-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine

*N*₅-methyl-3 α -amino-*seco*-voacarpine

DFILE : ALPHA
SFILE : YKMIYA2BCM_E2S2

COMNT : 13-24 BCM
EXMOD : SINGL
IRMOD : BCM
POINT : 32768
FREQU : 33898.31 Hz
SCANS : 800
DUMMY : 4
ACQTM : 0.9667 sec
PD : 1.0333 sec
RGAIN : 23

PW1 : 4.85 usec

OBNUC : 13C
OBFRQ : 125.65 MHz
OBSET : 127958.00 Hz

IRNUC : 1H
IRFRQ : 500.00 MHz
IRSET : 162410.00 Hz
IRATN : 511
IRAPW : 50.0 usec
IRBP1 : 30
IRBP2 : 6
IRRNS : 0

ADBIT : 16
CTEMP : 23.2 c
CSPED : 14 Hz
SLVNT : CDCL3

RESOL : 1.03 Hz
BF : 1.00 Hz
T1 : 0.00 %
T2 : 0.00 %
T3 : 90.00 %
T4 : 100.00 %
REFVL : 77.00 ppm
XE : 21638.51 Hz
XS : 947.08 Hz
operator