

was prepared from a diacetate of triol (XI) by treatment with thionyl chloride followed by hydrolysis. The ester acetate (XV), m.p. 105~106° (*Anal.* Calcd. for $C_{23}H_{36}O_5$: C, 70.37; H, 9.24. Found: C, 70.48; H, 9.11) was treated with thionyl chloride in pyridine to give an unsaturated ester (XVI), but XVI resisted to the catalytic hydrogenation.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,
University of Tokyo,
Bunkyo-ku, Tokyo

Koichi Shudo (首藤紘一)
Mitsutaka Natsume (夏目充隆)
Toshihiko Okamoto (岡本敏彦)

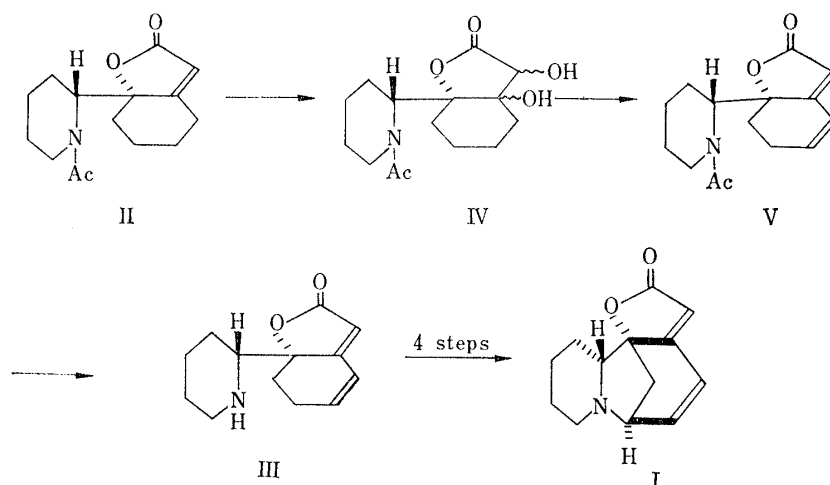
Received December 7, 1965

[Chem. Pharm. Bull.]
14(3) 313~314 (1966)

UDC 547.94.07 : 582.757 : 545.824

Total Synthesis of Securinine

The conversion of a degradation product (II)¹⁾ of securinine (I),^{1,2,3)} an alkaloid of *Securinega suffruticosa* REHD., into another degradation product (III)¹⁾ is now described. This work constitutes a total synthesis of securinine, since the synthesis⁴⁾ of *rac*-II, the partial synthesis⁵⁾ of securinine from III, and the resolution of *rac*-securinine⁶⁾ have been achieved.



Hydroxylation of II with potassium permanganate in aqueous acetone at 19° for 3 days gave a diol (IV), m.p. 257~258° from ethanol, IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm^{-1} : 3257, 1789, 1637, in 33% yield. Dehydration of IV with thionyl chloride in anhydrous pyridine at 60° for 15 min. and then at room temperature for 2 days, followed by chromatographical purification on alumina and benzene as eluent, gave an acetate, m.p. 157~159° from ethyl acetate, in 2.3% yield. The acetate was identical with the degradation product (V),

- 1) S. Saito, K. Kotera, N. Shigematsu, A. Ide, N. Sugimoto, Z. Horii, M. Hanaoka, Y. Yamawaki, Y. Tamura: *Tetrahedron*, **19**, 2085 (1963).
- 2) Z. Horii, M. Ikeda, Y. Yamawaki, Y. Tamura, S. Saito, K. Kotera: *Ibid.*, **19**, 2101 (1963).
- 3) S. Imado, M. Shiro, Z. Horii: *This Bulletin*, **13**, 643 (1965).
- 4) Z. Horii, M. Hanaoka, Y. Tamura, S. Saito, N. Sugimoto: *Chem. & Ind. (London)*, **1964**, 664.
- 5) S. Saito, N. Shigematsu, H. Yoshikawa, Z. Horii, Y. Tamura: *This Bulletin*, **11**, 1219 (1963).
- 6) S. Saito, T. Tanaka, T. Iwamoto, C. Matsumura, N. Sugimoto, Z. Horii, M. Makita, M. Ikeda, Y. Tamura: *Yakugaku Zasshi*, **84**, 1126 (1964); A dextro-rotatory enantiomer of securinine is named virosecurinine. Therefore, *rac*-securinine means an equimolecular mixture of securinine and virosecurinine.

m.p. 158~160°,¹⁾ in mixed melting point, infrared spectrum in Nujol, ultraviolet spectrum in ethanol, and thin-layer chromatography. Heating V with conc. hydrochloric acid at 130° in sealed tube for 20 hours and also refluxing V with 48% hydrobromic acid for 50 hours gave an amine in 16.4% and 8.0% yields, respectively. The amine was characterized as a picrate, m.p. 189~191° from methanol, which was identical with the picrate, m.p. 191~193°,¹⁾ of the degradation product (III) in mixed melting point and infrared spectrum in Nujol.

Research Laboratories,
Tanabe Seiyaku Co., Ltd.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Osaka University, Toneyama,
Toyonaka, Osaka

Seiichi Saito (齊藤清一)*¹
Hiroshi Yoshikawa (吉川浩)*²
Yasuhiko Sato (佐藤泰彦)*¹
Hideo Nakai (仲井英夫)*¹
Norio Sugimoto (杉本典夫)*²
Zen-ichi Horii (堀井善一)
Miyoji Hanaoka (花岡美代次)
Yasumitsu Tamura (田村恭光)

Received December 13, 1965

*¹ Organic Chemistry Research Laboratory, 3073, Shimotoda, Toda-machi, Kitaadachi, Saitama.

*² Chemical Research Laboratory, 962, Kashima-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka.

[Chem. Pharm. Bull.]
14(3) 314~318 (1966)

UDC 581.19 : 582.736 : 547.94.02

Über die absolute Konfiguration des Matrins

In diesem Laboratorium konnte bereits einmal 11-Monochlormatrin, mit dem Schmp. 100° und $[\alpha]_D^{18} + 31.7^\circ$ (c=1.03, EtOH) gewonnen werden und zwar als das Zwischenprodukt der Synthese von (-)-Sophocarpin aus (+)-Matrin.¹⁾

Um die absolute Konfiguration des 11-Monochlormatrins aufzuklären, wurde dessen Herstellung nochmals wiederholt; diesmal wurde besondere Sorgfalt auf die Reinheit des Produktes verwendet, d.h. die chromatographische Reinigung an Aluminiumoxid Woelm (Aktivitätsstufe III) wurde sehr sorgfältig ausgeführt. Daraus ergaben sich zwei epimere 11-Chlormatrine: Epimer A, Schmp. 107~108°, $[\alpha]_D^{18} + 37^\circ$ (c=0.44, EtOH), UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 216.5 m μ (ϵ 8340), IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 2795, 2730 (*trans*-Chinolizidin), 1643 (CO), C₁₅H₂₃ON₂Cl—Ber.: C, 63.70; H, 8.20; N, 9.91; Cl, 12.54. Gef.: C, 63.63; H, 8.54; N, 9.90; Cl, 12.14. Epimer B, Schmp. 102~103.5°, $[\alpha]_D^{18} + 8.1^\circ$ (c=5.91, EtOH), UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ 214 m μ (ϵ 8270), IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 2795, 2730 (*trans*-Chinolizidin), 1644 (CO), C₁₅H₂₃ON₂Cl—Ber.: C, 63.70; H, 8.20; N, 9.91; Cl, 12.54. Gef.: C, 63.85; H, 8.42; N, 9.83; Cl, 12.12. Die Ausbeute von A bzw. B betrug 51 bzw. 37%.

Durch Destillation von A im Vakuum von 0.2 mm bei 185° entstand außer dem unveränderten A noch B und zwar fast im gleichen Verhältnis. Daraus wird geschlossen, daß in Bezug auf die thermodynamische Stabilität die beiden Epimere keinen großen Unterschied aufweisen.

In Bezug auf die Konformation des Matrins, läßt sich ein Formelpaar, Ia und IIa, in Schema 1, in Betracht ziehen und zwar, mit Rücksicht auf die sterischen Wechselwirkungen, vorzüglich die Formel Ia. Der Lactimring im Matrinmolekül stellt auf

1) S. Okuda, H. Kamata, K. Tsuda: Chem. & Ind.(London), 1962, 1326.