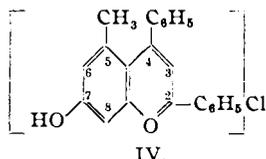
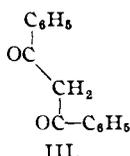
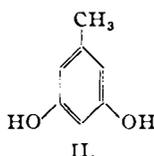
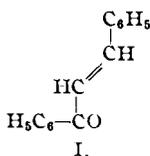


162. Hans Brockmann und Hermann Junge: Über Benzopyryliumverbindungen, I. Mittel.: *o*-Chinoide blaue Anhydrobasen.

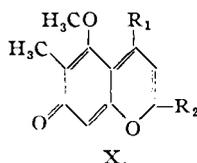
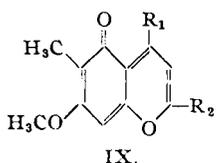
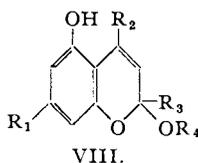
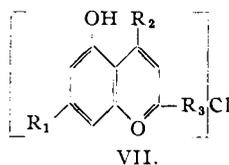
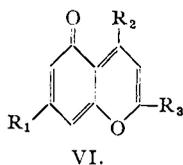
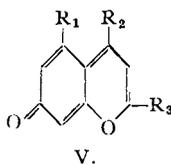
[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. Biochemie d. Reichsuniversität Posen.¹⁾
(Eingegangen am 13. August 1943.)

Kondensiert man Resorcin bei Gegenwart von HCl mit Dibenzoylmethan (III), so erhält man das gelbe 7-Oxy-2,4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (IVa) und daraus mit Natriumacetat die rote kristallisierte Anhydrobase Vb¹⁾. Bei Verwendung von Orcin (II) statt Resorcin erwarteten wir, daß in analoger Weise die Kondensation in *p*-Stellung zu einer OH-Gruppe einsetzen und zum Chlorid IV und dessen roter Anhydrobase Va führen würde. Das ist jedoch nicht der Fall, wir erhielten vielmehr ein braunrotes kristallisiertes Chlorid, das mit Natriumacetat eine tiefblaue amorphe Anhydrobase lieferte. Ihre blaue Lösung in Alkohol oder wasserhaltigem Äther wurde schnell farblos oder bei höheren Konzentrationen blaßgelb. Aus diesen Lösungen konnte mit Salzsäure das braunrote Chlorid zurückgewonnen werden.

Diese unerwarteten Eigenschaften des Kondensationsproduktes lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß beim Orcin die Kondensation nicht in *p*-Stellung zu einer der OH-Gruppen, sondern *para*-ständig zur Methylgruppe einsetzt, so daß dem Chlorid die Formel VIIa und seiner Anhydrobase die mit ihrer tiefblauen Farbe in Einklang stehende *o*-chinoide Formel VIa



IV a) CH₃ = H
IV b) CH₃O statt CH₃



- | | |
|--|--|
| a) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ | h) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ ; R ₄ = H |
| b) R ₁ = H; R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ | i) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ ; |
| c) R ₁ = CH ₃ O; R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ | R ₄ = CH ₃ oder C ₂ H ₅ |
| d) R ₁ = CH ₃ O; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = C ₆ H ₅ | k) R ₁ = R ₂ = C ₆ H ₅ |
| e) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = CH ₃ ; R ₃ = C ₆ H ₅ | l) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = C ₆ H ₅ |
| f) R ₁ = CH ₃ ; R ₂ = H; R ₃ = C ₆ H ₅ | m) R ₁ = R ₂ = R ₃ = CH ₃ |
| g) R ₁ = CH ₃ O; R ₂ = H; R ₃ = C ₆ H ₅ | n) R ₁ = CH ₃ O; R ₂ = R ₃ = CH ₃ . |

¹⁾ C. Bülow u. W. v. Sicherer, B. **34**, 2368 [1901].

zukommt. Die Entfärbung der Anhydrobase in Alkohol oder alkohol- bzw. wasserhaltigen Lösungsmitteln beruht auf Anlagerung von Wasser oder Alkohol zum Pyranol VIIIh²⁾ oder dessen Äther VIIIi, denn in wasser- oder alkoholfreien Lösungsmitteln ist die blaue Farbe beständig, und aus der ausgebleichten Methanolösung ließ sich ein farbloser, kristallisierter Stoff C₂₅H₂₀O₃ isolieren, der als Methyläther VIIIi zu formulieren ist. Seine farblose Lösung in Isoamyläther wird beim Siedepunkt tiefblau, beim Erkalten wieder farblos. Diese Thermochromie, die in geringem Maße auch in Methanol zu beobachten ist, zeigt, daß die Bildung des Pyranoläthers aus Anhydrobase und Alkohol eine bei höherer Temperatur umkehrbare Reaktion ist. Bemerkenswert ist, daß die Abspaltung von Alkohol aus dem Pyranoläther auch bei der Adsorption an Aluminiumoxyd eintritt; die farblose Benzollösung des Äthers gibt in der Adsorptionssäule eine blaue Zone, aus der sich die Anhydrobase mit blauer Farbe eluieren läßt³⁾. Mit Salzsäure liefert der Äther das Chlorid VIIa zurück.

Da sich das Chlorid IVa auch durch Kondensation von Resorcin mit Benzalacetophenon (I) bei Gegenwart von Chloranil gewinnen läßt⁴⁾, haben wir geprüft, ob sich bei dieser Reaktion aus Orcin ebenfalls die blaue Anhydrobase bildet. Dabei erhielten wir ein gelbes Chlorid und daraus eine rote, kristallisierte Anhydrobase, deren Absorptionsspektrum dem der Base Vb ähnlich ist⁵⁾. Aus dieser Ähnlichkeit folgt, daß die Base *p*-chinoid ist und ihr Formel Va und dem Chlorid dementsprechend Formel IV zukommt. Die Angliederung von C₄ des Heteroringes erfolgt also hier wie beim Resorcin in *p*-Stellung zu einer OH-Gruppe. Daß daneben auch in geringem Umfange *p*-ständig zur CH₃-Gruppe unter Bildung von VIIa kondensiert wird, zeigte die chromatographische Adsorption der aus den Chloridmutterlaugen gewonnenen Base. Dabei bildete sich nämlich unter der roten Zone der *p*-chinoiden Base Va eine blaue Zone der *o*-chinoiden Base VIa.

Salze *o*-chinoider Anhydrobasen vom Typ VI sind bisher nur durch Kondensation von 2,6-Dioxy-benzaldehyden mit Acetophenonen erhalten worden⁶⁾. Die Basen selbst wurden noch nicht näher untersucht. Durch Variation der Kondensationspartner — Phloroglucin- und Methylphloroglucin-monomethyläther statt Orcin sowie Benzoylacetone, Acetylacetone und Benzoylacetaldehyd statt Dibenzoylmethan — ist es uns gelungen, weitere, darunter zum erstenmal auch kristallisierte Vertreter dieses Basentyps zu gewinnen, die alle durch Wasser oder Alkohol unter Entfärbung leicht pyranolisiert werden. Dabei zeigte sich der Reaktionsverlauf und damit die Ausbeute an *ortho*- bzw. *para*-chinoider Base weitgehend abhängig von der Konstitution der Reaktionspartner.

Bei der Kondensation von Dibenzoylmethan mit Phloroglucin-monomethyläther entstand ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen des Chlorids IVb

²⁾ Die Carbinol-OH-Gruppe kann auch an C₄ stehen, wobei die Doppelbindung zwischen C₂ und C₃ liegen würde.

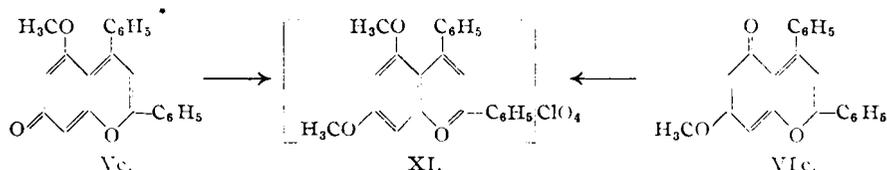
³⁾ In der Lösung steht der Pyranoläther im Gleichgewicht mit einer geringen Menge Anhydrobase und Methanol. Die Adsorption der Base entfernt diese aus dem Gleichgewicht bis zur völligen Zerlegung des Äthers.

⁴⁾ R. Robinson u. J. Walker, Journ. chem. Soc. London 1934, 1435.

⁵⁾ Die ersten beiden Banden sind etwas kurzweiliger.

⁶⁾ R. Robinson u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1927, 3015; H. Brockmann u. H. Junge, B. 76, 756 [1943].

und VIIc. Die Trennung der Basen erfolgte durch chromatographische Adsorption an Gips, wobei die in roten Nadeln kristallisierende *p*-chinoide Base Vc das größere Adsorptionsvermögen zeigte. Die *o*-chinoide Base VIc wurde in dunkelblauen Kristallen erhalten; die Pyranolisierung ihrer blauen alkoholischen Lösung verläuft langsamer als die von Va. Daß Vc und VIc sich nur durch die Stellung der CH₃O-Gruppe und des chinoiden O-Atoms unterscheiden, bewiesen wir durch Methylierung mit Diazomethan und Fällung des Reaktionsproduktes mit Perchlorsäure, wobei aus beiden das Perchlorat XI entstand.



Ebenso wie beim Orcin verschiebt sich auch beim Phloroglucin-monomethyläther die Ausbeute fast ganz zugunsten der *p*-chinoiden Base Vc, wenn mit Benzalacetophenon und Chloranil kondensiert wird. In den Chloridmutterlaugen ließ sich chromatographisch nach Freimachen der Base eine geringe Menge VIc nachweisen.

Während aus Phloroglucin-monomethyläther und Dibenzoylmethan die beiden isomeren Basen in nahezu gleicher Menge entstanden, bildete sich aus Methylphloroglucin-monomethyläther und Dibenzoylmethan überwiegend das Chlorid der *o*-chinoiden Base IXk. Die Angliederung von C₄ erfolgt also hier vorwiegend in *p*-Stellung zur Methoxygruppe, in der gleichen Weise wie die der Aldehydgruppe bei der Gattermann-Synthese⁷⁾. Die Base selbst wurde in feinen, blauschwarzen Nadeln erhalten. Durch Adsorption konnte ein geringer Gehalt an roter *p*-chinoider Base Xk nachgewiesen werden.

Benzoylacetone reagiert mit den drei Phenolen ähnlich wie Dibenzoylmethan. Aus Orcin entstand dabei ein kristallisiertes Chlorid, das eine in wasser- und alkoholhaltigen Lösungsmitteln schnell ausbleichende, blaue amorphe Anhydrobase VIe lieferte. Aus Phloroglucin-monomethyläther bildete sich ein kristallisiertes Chlorid, dessen Base chromatographisch in die rote *p*-chinoide Vd und die auch hier weniger fest adsorbierte, violette, *o*-chinoide VI d aufgetrennt wurde, deren Menge etwa die Hälfte der roten betrug. Dagegen entstand aus Methylphloroglucin- β -monomethyläther und Benzoylacetone ausschließlich das Chlorid der blauen *o*-chinoiden Anhydrobase IX l.

Im Gegensatz zum Benzoylacetone verläuft die Kondensation mit Benzoyl-acetaldehyd fast ganz zugunsten der *p*-chinoiden Basen. Mit Orcin entstand die schon früher aus Orcinaldehyd mit Acetophenon erhaltene kristallisierte gelbrote Anhydrobase Vf⁸⁾, mit Phloroglucin-monomethyläther das Chlorid der Base Vg, in der chromatographisch eine geringe Menge der *o*-chinoiden Base VIg nachgewiesen wurde. Ihr Chlorid (VIIg) haben wir auch aus 2,6-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyd und Acetophenon in braungelben Nadelchen erhalten, die in Alkohol mit Natriumacetat eine rotviolette, schnell ausbleichende Lösung gaben⁸⁾.

⁷⁾ H. Brockmann u. H. Junge, B. **76**, 757 [1943].

⁸⁾ E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2490.

Bei der Kondensation von Acetylaceton mit Orcin und Phloroglucinmonomethyläther entstanden vorwiegend die Chloride der *p*-chinoiden Basen V_{III} und V_{II}. Der Nachweis der *o*-chinoiden Basen, die außerordentlich leicht in die Pyranole übergehen, gelang auch hier durch chromatographische Adsorption, wobei die *p*-chinoiden eine gelbe, die *o*-chinoiden eine rotviolette Zone bildeten.

Frl. I. Eckhardt und Frl. G. Göhmann danken wir für geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche.

5-Oxy-7-methyl-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (VIIa): Durch eine Lösung von 6.9 g Orcin und 11.6 g Dibenzoylmethan in 30 ccm Eisessig wurde 5 Stdn. HCl geleitet. Das nach Stehenlassen über Nacht abgeschiedene Chlorid (1.4 g) (aus den Mutterlaugen 2.8 g Dibenzoylmethan zurückgewonnen) wurde aus Methanol und wenig Salzsäure umkrystallisiert. Derbe, rote Krystalle, zersetzt sich bei 195°.

$C_{22}H_{17}O_2Cl + 0.5H_2O$. Ber. C 73.84, H 5.07. Gef. C 73.79, H 5.21⁹⁾.

5 - Oxy - 7 - methyl - 2.4 - diphenyl - benzopyranol - methyläther (VIIIi): Aus der alkohol. Lösung des vorstehenden Chlorides fielen mit wäbr. Natriumacetat (nach Farbumschlag in Blau) dunkelblaue Flocken des Anhydropyranols VIa aus. Seine zuerst farblose Lösung in Alkali wurde schnell orange, seine blaue Benzollösung, die beim Schütteln mit Wasser rasch farblos wurde, lieferte bei chromatographischer Adsorption an Aluminiumoxyd IV¹⁰⁾ eine einheitliche blaue Zone. Aus der heißgesättigten blauen, beim Abkühlen fast farblos werdenden Methanollösung der Base schieden sich farblose Krystalle des Methyläthers ab. Schmp. 136° (unter Blaufärbung).

$C_{23}H_{20}O_3$. Ber. C 80.21, H 5.85. Gef. C 80.40, H 5.77.

5-Oxy-7-methyl-2.4-diphenyl-benzopyryliumperchlorat: Aus der Methanollösung des Methyläthers (VIIIi) mit äther. HClO₄. 1-mal aus Methanol unter Zusatz von wenig HClO₄: Rote Krystalle vom Schmp. 245°.

$C_{22}H_{17}O_6Cl$. Ber. C 64.00, H 4.15. Gef. C 64.06, H 4.01.

7-Oxy-5-methyl-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (IV): 4.4 g Orcin, 8.4 g Benzalacetophenon und 9.8 g Chloranil in 140 ccm einer 12-proz. Lösung von HCl in Alkohol wurden nach 2 Tagen kurz auf 80° erwärmt und nach 24 Stdn. mit 500 ccm Äther versetzt. Die mit Äther extrahierte Fällung gab aus Methanol umkrystallisiert gelbe, glänzende Prismen des Chlorids. Schmp. 226—230°.

$C_{22}H_{17}O_2Cl$. Ber. C 75.75, H 4.91, Cl 10.17. Gef. C 75.84, H 4.98, Cl 10.44.

Die aus dem Filtrat der Ätherfällung gewonnene Rohbase lieferte bei der chromatographischen Adsorption aus Benzol an Gips eine rote und darunter eine blaue Zone der *o*-chinoiden Base VIa.

Anhydro-[7-oxy-5-methyl-2.4-diphenyl-benzopyranol] (Va): Aus der alkohol. Lösung des Chlorids IV mit wäbr. Natriumacetat. Aus Benzol

⁹⁾ Analysenpräparate, sofern nicht anders angegeben, im Vak. bei 20° über Blaugel getrocknet.

¹⁰⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, B. 74, 73 [1941].

rote Nadeln, Schmp. 167—168°. Absorptionsbanden in Benzol: 568, 525, 489, 457 μ . Banden von Vb in Benzol: 575, 529, 490, 457 μ .

$C_{22}H_{16}O_2 + 0.25H_2O$. Ber. C 83.39, H 5.25. Gef. (bei 100° im Vak. getrocknetes Präparat) C 83.08, H 5.31.

Kondensation von Phloroglucin-monomethyläther mit Dibenzoylmethan: 3.2 g Phloroglucin-monomethyläther und 5 g Dibenzoylmethan wurden in 20 ccm Eisessig durch Einleiten von HCl kondensiert. Ausgefallenes Chlorid aus Methanol rote Nadeln (3 g). Aus den Mutterlaugen mit Perchlorsäure 1 g Perchlorat.

Die aus der Methanollösung des Chlorids durch wäßr. Natriumacetat in bläustichig-dunkelroten Flocken erhaltene Anhydrobase wurde chromatographisch aus Benzol an Gips adsorbiert, wobei sich zwei breite aneinandergrenzende Zonen (obere rot, untere blau) bildeten. Zur vollständigen Trennung wurde das Eluat jeder Zone nochmals adsorbiert. Aufarbeitung beider Fraktionen wie folgt.

Anhydro-[5-oxy-7-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (VIc): Das Benzoleluat der blauen Zone gab beim Einengen dunkelblaue, glänzende Kryställchen (950 mg). 1-mal aus Benzol: Schmp. 194—198°. Die blauen Lösungen bleichen in wasser- oder alkoholhaltigen Lösungsmitteln aus.

$C_{22}H_{16}O_3 + 0.5H_2O$. Ber. C 78.32, H 5.08. Gef. (bei 100° im Vak. getrocknetes Präparat) C 77.96, H 4.99.

7-Oxy-5-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumperchlorat: Das mit methanolhaltigem Benzol erhaltene Eluat der roten Zone wurde verdampft und der Rückstand in Methanol mit Perchlorsäure versetzt. Ausgeschiedenes Perchlorat 1-mal aus Methanol: Rote Nadeln, Schmp. 273° (sintert ab 240°).

$C_{22}H_{17}O_7Cl$. Ber. C 61.61, H 4.00. Gef. C 61.52, H 4.00.

7-Oxy-5-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumchlorid (IVb): Eine Lösung von 4.6 g Phloroglucin-monomethyläther, 8 g Benzalacetophenon und 9.4 g Chloranil in 140 ccm einer 12-proz. Lösung von HCl in Alkohol wurde nach 3 Tagen mit 500 ccm Äther versetzt und die mit Äther extrahierte Fällung aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Rote Nadeln, Schmp. 232°.

$C_{22}H_{17}O_3Cl$. Ber. C 72.42, H 4.70, Cl 9.72. Gef. C 72.14, H 4.71, Cl 9.83.

Die aus dem Filtrat der Ätherfällung gewonnene Rohbase gab aus Benzol an Gips eine rote und darunter eine blaue Zone der Base VIc.

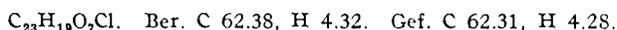
Anhydro-[7-oxy-5-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (Vc): Aus Benzol, hellrote Nadeln, Schmp. 169—170°. Base aus 1-mal umkrystallisiertem Chlorid IVb ist chromatographisch einheitlich.

$C_{22}H_{16}O_3 + 0.5H_2O$. Ber. C 78.32, H 5.08. Gef. C 78.63, H 5.14.

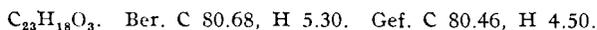
5.7-Dimethoxy-2.4-diphenyl-benzopyryliumperchlorat (XI) aus Base VIc: 300 mg Base VIc wurden in Methanol mit äther. Diazomethanolösung versetzt, worauf die blaue Farbe allmählich gelb wurde. Aus der eingeeengten Lösung fällte äther. Perchlorsäure das Perchlorat. Aus Eisessig rubinrote Nadelchen (161 mg), Schmp. 262°. Mischschmp. mit einem aus Anhydro-[5.7-Dioxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] dargestellten Perchlorat 262°.

5-Oxy-7-methoxy-6-methyl-2.4-diphenyl-benzopyryliumperchlorat: Durch eine Lösung von 2.8 g Methylphloroglucin- β -mono-

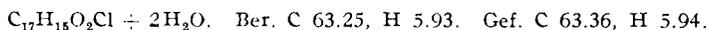
methyläther und 4.1 g Dibenzoylmethan in wenig Methanol leitete man 4 Stdn. HCl. Nach Stehenlassen über Nacht wurde mit 70-proz. HClO₄ und Äther das Perchlorat gefällt. Aus Methanol rote Nadeln, Schmp. 262°.



Anhydro-[5-oxy-6-methyl-7-methoxy-2.4-diphenyl-benzopyranol] (IXk): Aus der methanol. Lösung des vorstehenden Perchlorats durch wäbr. Natriumacetat in blauen Flocken. Aus Benzol dünne, schwarzblaue Nadeln, Schmp. 214—216°. Die blauviolette Methanollösung wird beim Stehen hellviolett.

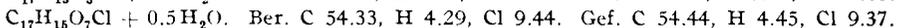
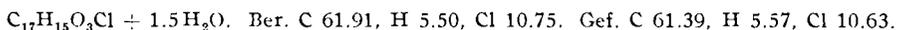


5-Oxy-4.7-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (VIIe): 8g Orcin und 10.4 g Benzoylacetone wurden wie üblich in Eisessig mit HCl kondensiert. Aus Alkohol (unter Zusatz von HCl) rostrote Krystalle, die sich oberhalb 160° zersetzen.



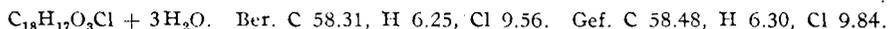
Die zugehörige Anhydrobase wurde in graublauen Flocken erhalten. Ihre blauvioletten Lösungen bleichen mit Wasser oder Alkohol rasch aus. Gibt aus Benzol an Gips oder Aluminiumoxyd IV adsorbiert eine einheitliche blaue Zone.

5-Oxy-7-methoxy-4-methyl-2-phenyl- und 7-Oxy-5-methoxy-4-methyl-2-phenyl-benzopyryliumsalze: 2.5 g Phloroglucin-monomethyläther und 2.9 g Benzoylacetone wie üblich in Eisessig kondensiert. Aus dem rohen Chlorid (2.5 g) orangefarbene Krystalle des Chlorides, Schmp. 196—197°, und des Perchlorats, Schmp. 228°.



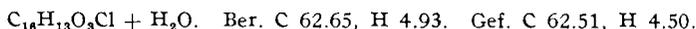
Die braunrote Benzollösung der Base gibt an Gips am oberen Teil der Säule eine rote (Base Vd), darunter eine violette Zone (Base VI d).

5-Oxy-7-methoxy-4.6-dimethyl-2-phenyl-benzopyryliumsalze: 3 g Methyl-phloroglucin-β-monomethyläther mit 4 g Benzoylacetone in Eisessig kondensiert. Chlorid: Schmp. etwa 195°, Perchlorat: Schmp. 215—217°, ziegelrote Nadeln.



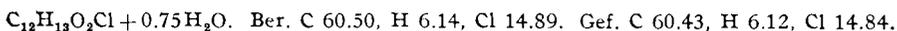
Die gelbrote Methanollösung der Salze wird mit Natriumacetat blauviolett und bleicht bald aus. Chromatographie der Benzollösung an Gips: Einheitliche blaue Zone.

5-Oxy-7-methoxy-2-phenyl-benzopyryliumchlorid (VIIg): Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-benzaldehyd und Acetophenon in Methanol mit HCl. Bräunlichgelbe Nadelchen, Schmp. 108—112° (Entweichen von Krystallwasser).



Die Base wird aus der tiefroten, mit Wasser oder Alkohol ausbleichenden Benzollösung an Gips als violette Zone adsorbiert.

5-Oxy-2.4.7-trimethyl- und 7-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzopyryliumsalze: 3 g Orcin und 2.42 g Acetylacetone in 2.2 ccm Eisessig kondensiert. Chlorid aus 2-n. HCl: Gelbe Nadelchen, Schmp. 105°.



Die tiefgelbe Lösung der hellbraunen amorphen Base in wasserhaltigem Äther wird bald hellgelb. Chromatographie der Benzollösung an Gips: Schmale gelbe Zone, darunter eine breite, blaßviolette Zone, aus der ein farbloses Eluat erhalten wurde, das bei erneuter Adsorption an Gips wieder eine hellviolette Zone und mit Säuren gelbe Benzopyryliumsalze liefert. Perchlorat aus der amorphen Base: Gelbes Krystallpulver, Schmp. 175.5°.

$C_{12}H_{13}O_6Cl + 0.5H_2O$. Ber. C 48.41, H 4.74, Cl 11.91. Gef. C 48.63, H 4.84, Cl 12.08.

5-Methoxy-7-oxy-2,4-dimethyl-benzopyryliumchlorid: 2 g Phloroglucin-monomethyläther mit 1.43 g Acetylaceton in Eisessig kondensiert. Chlorid (3.0 g) aus methanol. HCl: Gelbe Krystalle, die sich oberhalb 155° zersetzen.

$C_{12}H_{13}O_3Cl + 0.25H_2O$. Ber. C 58.77, H 5.55, Cl 14.46. Gef. C 58.74, H 5.82, Cl 13.78.

Die Base, ein gelbes Pulver, bildet aus Benzol an Gips adsorbiert eine breite gelbe und daran anschließend eine sehr schmale violette Zone.

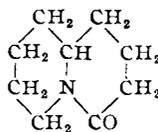
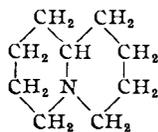
163. Friedrich Galínovský und Erika Stern: Zur Kenntnis des α -Norlupinons: Reduktion zum Norlupinan.

Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 31. August 1943.)

Das Ringsystem des Norlupinans (I), das im Lupinin und in zahlreichen Alkaloiden der Sparteingruppe vorkommt, wurde schon mehrmals synthetisch hergestellt¹⁾. Mit einer Ausnahme führten alle Synthesen zu einer mit dem natürlichen aus Lupinin gewonnenen Norlupinan identischen Verbindung. Nur G. R. Clemo und G. R. Ramage²⁾ erhielten bei der Clemmensen'schen Reduktion des 1-Keto-norlupinans eine andere Base, die sie für ein stereoisomeres Norlupinan ansahen. V. Prelog und R. Seiwerth³⁾ wiesen aber nach, daß dieser Base infolge einer bei der Clemmensen'schen Reduktion eingetretenen Umlagerung nicht die Strukturformel des Norlupinans zukommt. Nach den bisherigen Ergebnissen gibt es also nur eine Verbindung dieser Struktur.

Es ist nun auffällig, daß die Reduktion des leicht zugänglichen α -Norlupinons (II)⁴⁾ zum Norlupinan noch nicht gelungen ist, zumal durch elektrolytische Reduktion einiger Alkaloide, die den α -Norlupinon-Ring⁵⁾ bzw. an



¹⁾ K. Winterfeld u. F. Holschneider, A. **499**, 109 [1932]; G. R. Clemo u. Mitarb., Journ. chem. Soc. London **1932**, 2959; **1935**, 1744; **1936**, 1429; V. Prelog u. K. Božičević, B. **72**, 1103 [1939]; s. a. O. Diels u. K. Alder, A. **498**, 16 [1932]; **505**, 103 [1933]. ²⁾ Journ. chem. Soc. London **1931**, 437.

³⁾ B. **72**, 1638 [1939].

⁴⁾ G. R. Clemo, G. R. Ramage u. R. Raper, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2959; E. Späth u. F. Galínovský, B. **69**, 766 [1936].

⁵⁾ Z. B. Aphyllidin: A. Orechhoff u. S. Norkina, B. **67**, 1845 [1934].