

Tribenzo-perylen-dicarbonsäureanhydrid (II)¹⁾ erhaltenen Substanz war ohne Depression. Ausb. 21 % d. Th. Die Substanz zeigt im festen Zustand eine stark gelb-grüne Fluoreszenz. Typische IR-Banden liegen bei 12.55 und 13.41 μ .

$C_{30}H_{16}$ (376.5) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.47 H 4.47

Die 3. Fraktion bestand aus einem dunkelbraunen, teerartigen Produkt, welches nicht weiter untersucht wurde.

FERDINAND BOHLMANN

Lupinen-Alkaloide, VIII¹⁾

Zur Konfigurationsbestimmung von Chinolizidin-Derivaten

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Es wird eine charakteristische Bandengruppe im IR-Spektrum beschrieben, die in Piperidinderivaten nur dann auftritt, wenn mindestens zwei nachbarständige axiale C—H-Bindungen in *trans*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff stehen. Dies ist z. B. in *trans*-Chinolizidin-Ringen der Fall, aber nicht, wenn, durch Konstitution und Konfiguration eines Moleküls bedingt, ein *cis*-Chinolizidin-Ringsystem vorliegt. Durch Synthese deuterierter Basen läßt sich die fragliche Bandengruppe eindeutig zuordnen.

Wenn man die IR-Spektren einfacher Amine betrachtet, so erkennt man im allgemeinen eine deutliche Bande bei ca. 2800 cm^{-1} . Diese Bande ist zweifellos einer C—H-Valenzschwingung zuzuordnen, die jedoch in irgendeinem Zusammenhang mit der Nachbarstellung des Stickstoffs stehen muß. Ähnliche Verhältnisse findet man bei Äthergruppierungen²⁾.

Bei unseren synthetischen Arbeiten in der Reihe der Spartein-Derivate³⁾ haben wir nun die Beobachtung gemacht, daß bei diesen Basen, die sich alle vom Chinolizidin ableiten, eine Bandengruppe im Bereich von 2800—2700 cm^{-1} auftritt, jedoch nur dann, wenn ein *trans*-Chinolizidin-Ring ohne Lactamgruppe vorliegt. Um die Brauchbarkeit dieser Banden für Konfigurationsbestimmungen derartiger Verbindungen zu prüfen, haben wir die IR-Spektren einer größeren Anzahl geeigneter Basen gemessen. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, haben sich die Gesetzmäßigkeiten für das Auftreten dieser charakteristischen Bandengruppe vollauf bestätigt. Jede Verbindung, die einen *trans*-Chinolizidin-Ring ohne Lactamgruppierung enthält, zeigt die Bandengruppe

1) a) VII. Mitteil.: F. BOHLMANN, W. WEISE und D. RAHTZ, *Angew. Chem.* **69**, 642 [1957].
b) VI. Mitteil.: F. BOHLMANN, *Angew. Chem.* **69**, 641 [1957].

2) H. HENBEST, G. MEAKINS, B. NICHOLLS und A. WAGLAND, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 1462.

3) F. BOHLMANN, W. WEISE, H. SANDER, H. HANKE und E. WINTERFELDT, *Chem. Ber.* **90**, 653 [1957].

Tab. 1. Zusammenstellung der in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gemessenen Basen

	<i>trans</i> -C—H-Bindungen zum unbeeinflussten Elektronenpaar am N-Atom *)	IR-Banden **) zwischen 2800—2700 cm ⁻¹
1. <i>N</i> -Methyl-piperidin	(3)	(+)
2. Morpholin	(2)	(+)
3. Triäthylamin	?	(+)
4. Urotropin	—	—
5. Diaza-adamantan	—	—
6. Arecolin	(3)	(+)
7. <i>N</i> -Methyl-cytisin	(3)	(+)
8. Chinolizidin	3	+
9. 2-Hydroxy-chinolizidin ⁴⁾	3	+
10. 10-Methyl-chinolizidin ⁵⁾	2	+
11. Chinolizidon-(4)	—	—
12. Hexahydrojulolidin (A, B und AB/C <i>trans</i>) ⁶⁾	3	+
13. Hexahydrojulolidin (A, B <i>trans</i> , AB/C <i>cis</i>) ⁶⁾	3	+
14. Hexahydrojulolidin (A, B <i>cis</i>) ⁶⁾	1	—
15. 5-Hydroxy-julolidin (A, B und AB/C <i>trans</i>) ⁶⁾	3	+
16. 5-Hydroxy-julolidin- <i>N</i> -oxyd ⁶⁾	—	—
17. Spartein ³⁾	3 + 1	+
18. 6-Methyl-sparteine ⁵⁾	2 + 1	+
19. α -Isosparteine ³⁾	3 + 3	+
20. β -Isosparteine ³⁾	1 + 1	—
21. Lupanin	0 + 1	—
22. 13-Hydroxy-lupanin	0 + 1	—
23. Aphyllin ³⁾	0 + 1	—
24. Aphyllidin	0 + 1	—
25. 17-Oxo-sparteine ³⁾	3 + 0	+
26. 17-Oxo- α -isosparteine ³⁾	3 + 0	+
27. 17-Oxo- β -isosparteine ³⁾	1 + 0	—
28. 10.17-Dioxo-sparteine ³⁾	0 + 0	—
29. 10.17-Dioxo- α -isosparteine ³⁾	0 + 0	—
30. 10.17-Dioxo- β -isosparteine ³⁾	0 + 0	—
31. 4-Hydroxy-sparteine (sowie Azobenzol-carbonsäureester) ⁷⁾	3 + 1	+
32. 13-Hydroxy-sparteine (sowie Azobenzol-carbonsäureester) ⁷⁾	3 + 1	+
33. 4-Hydroxy- α -isosparteine (sowie Azobenzol-carbonsäureester) ⁷⁾	3 + 3	+
34. 4-Hydroxy- β -isosparteine (sowie Azobenzol-carbonsäureester) ⁷⁾	1 + 1	—
35. Baptifolin ⁸⁾	1 + 0	—
36. Anagyrin ⁸⁾	1 + 0	—
37. Sparteine- <i>N</i> -oxyd ⁹⁾	1 + 0	—
38. 17-Oxo-sparteine- <i>N</i> -oxyd ⁹⁾	0 + 0	—

*) Die Zahlen in Klammern bedeuten, daß eine eindeutige Stellung nicht festgelegt werden kann. Bei 17. bis 49. sind zwei Chinolizidin-Ringe berücksichtigt.

**) (+) nur eine Bande, + gut ausgebildete Doppelbande und — keine Banden.

4) Mit Lithiumalanat aus Chinolizidon-(2), das nach G. CLEMO und R. RAPER (J. chem. Soc. [London] 1936, 1436) dargestellt wurde.

5) N. J. LEONARD und A. S. HAY, J. Amer. chem. Soc. 78, 1984 [1956].

6) F. BOHLMANN und CHR. ARNDT, Chem. Ber. 91, 2167 [1958], nachstehend.

7) F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT und H. BRACKEL, Chem. Ber. 91, 2194 [1958].

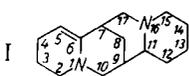
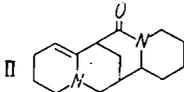
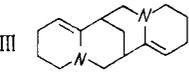
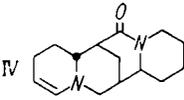
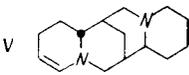
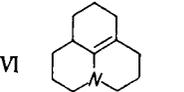
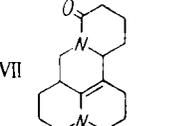
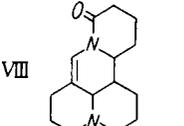
8) F. BOHLMANN, D. RAHTZ und CHR. ARNDT, Chem. Ber. 91, 2189 [1958].

9) F. GALINOVSKY und W. FISCHER, Mh. Chem. 87, 763 [1956].

Fortsetzung von Tab. 1

	<i>trans</i> -C – H-Bindungen zum unbeeinflussten Elektronenpaar am N-Atom	IR-Banden zwischen 2800 – 2700cm ⁻¹
39. Matrin ¹⁰⁾	3 + 0	+
40. Matridin ¹⁰⁾	3 + 3	+
41. Allomatrin ¹⁰⁾	3 + 0	+
42. Allomatridin ¹⁰⁾	3 + 3	+
43. Matrin- <i>N</i> -oxyd ¹⁰⁾	0 + 0	–
44. 5-Hydroxy-matrin ¹⁰⁾	3 + 0	+
45. 5-Hydroxy-allomatrin ¹⁰⁾	3 + 0	+
46. 5-Hydroxy-matridin ¹⁰⁾	3 + 3	+
47. 5-Hydroxy-allomatridin ¹⁰⁾	3 + 3	+
48. 5-Hydroxy-isomatrin ¹⁰⁾	1 + 0	–
49. Neomatridin ¹¹⁾	?	+
50. 4-Methyl-tetrahydroberberin I (<i>trans</i>) ¹²⁾	3	+
51. 4-Methyl-tetrahydroberberin II (<i>cis</i>) ¹²⁾	1	–
52. Corydalin (<i>trans</i>) ¹²⁾	3	+
53. Mesocorydalin (<i>cis</i>) ¹²⁾	1	–
54. Reserpin (<i>cis</i>) ¹³⁾	1	–
55. Isoreserpin (<i>trans</i>) ¹³⁾	3	+

Tab. 2. Auftreten bzw. Fehlen der *trans*-Bande in Chinolizidin-Systemen *)

	<i>trans</i> - Bande	<i>trans</i> - Bande	
I 	–	II 	–
III 	–	IV 	+
V 	+	VI 	–
VII 	–	VIII 	+

¹⁰⁾ F. BOHLMANN, W. WEISE, D. RAHTZ und CHR. ARNDT, Chem. Ber. **91**, 2176 [1958].

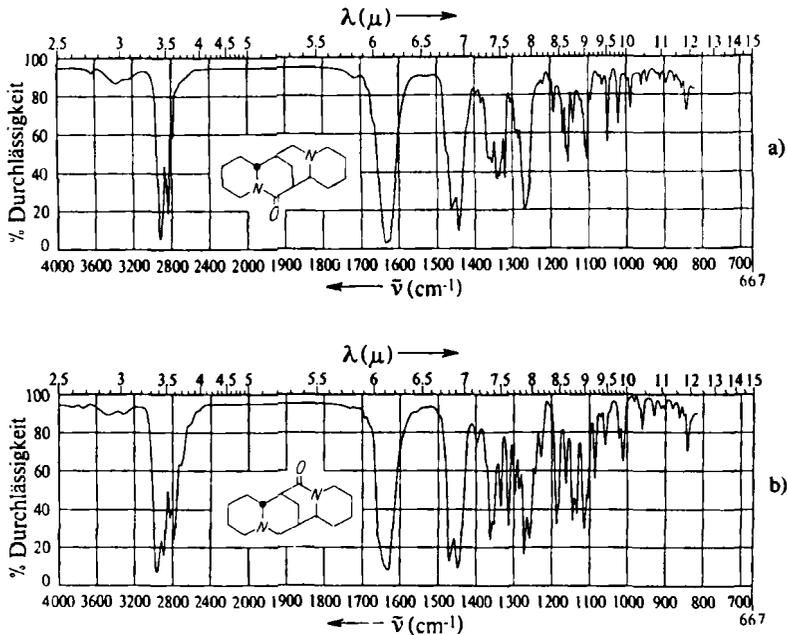
¹¹⁾ Von Herrn Prof. Dr. C. SCHÖPF freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

¹²⁾ Privatmittel. H. BERSCH, Techn. Hochschule Braunschweig.

¹³⁾ E. WENCKERT und D. ROYCHAUDHURI, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6417 [1956].

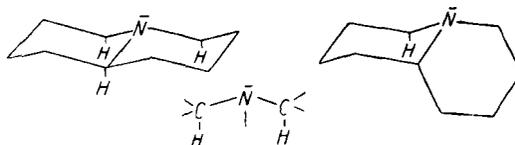
*) Zur Darstellung der Basen I und III s. N. J. LEONARD und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **77**, 1552 [1955]; VI s. F. BOHLMANN und CH. ARNDT, Chem. Ber. **91**, 2167 [1958], nachstehend; VII und VIII s. l.c.¹⁰⁾; II, IV und V s. weiter unten.

zwischen 2800 und 2700 cm^{-1} , die in den entsprechenden *cis*-Verbindungen fehlt (vgl. Abbild. 1)*). Ebenso verschwinden diese Banden bei den *N*-Oxyden. Man kann



Abbild. 1. IR-Spektren von a) Aphyllin und b) 17-Oxo-sparteine in Tetrachlorkohlenstoff

daraus folgern, daß für das Auftreten der Banden axiale C—H-Bindungen verantwortlich zu machen sind, die in Nachbarstellung zum Amino-Stickstoff *trans*-ständig zum einsamen Elektronenpaar stehen, und zwar sind offenbar zwei derartige C—H-Bindungen notwendig**). Dabei spielt allerdings die eindeutige Konstellation der Basen eine Rolle, denn nur bei bicyclisch gebundenem Stickstoff tritt diese Bandengruppe klar zutage. Bei einfachen Aminen sind naturgemäß mehrere Konstellationen wahrscheinlich.



Wie man am Modell sofort erkennen kann, befindet sich bei *cis*-verknüpften Chinolizidin-Ringen nur eine C—H-Bindung in *trans*-Stellung zum einsamen Elektronen-

*) Wenn man die energetisch stabilsten Konstellationen betrachtet, enthält nur das 17-Oxo-sparteine einen unbeeinflussten *trans*-Chinolizidin-Ring, während im Aphyllidin der gleiche Ring *cis*-verknüpft vorliegt.

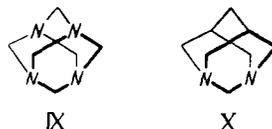
**) Im Falle der deuterierten Basen genügt offenbar auch schon eine C—H-Gruppierung (s. Abbild. 2).

paar am Stickstoff. In den Lactamen wird offenbar durch Mesomerie das einsame Elektronenpaar am Stickstoff beansprucht und ist daher für die Wechselwirkung mit der *trans*-ständigen C—H-Bindung nicht mehr verfügbar. Bei den *N*-Oxyden ist das einsame Elektronenpaar am Stickstoff nicht mehr vorhanden, so daß das Fehlen der Bandengruppe verständlich ist.

Bei *trans*-Chinolizidinen mit Doppelbindungen sind die IR-Spektren je nach Lage der C=C-Bindung sehr verschieden. Eine Doppelbindung an der Ringverknüpfung führt zum Verschwinden der Bandengruppe zwischen 2800 und 2700 cm^{-1} („*trans*-Bande“), während C=C-Bindungen an anderen Stellen des Chinolizidin-Ringes keinen Effekt haben. In Tab. 2 sind einige derartige Beispiele zusammengestellt.

Wie man am Kalotten-Modell erkennen kann, sind in den Basen I, II, III, VI und VII die Ringe stark verzerrt, während dies bei IV, V und VIII nicht der Fall ist. Damit im Einklang steht das Auftreten bzw. Fehlen der charakteristischen Bandengruppe zwischen 2800—2700 cm^{-1} .

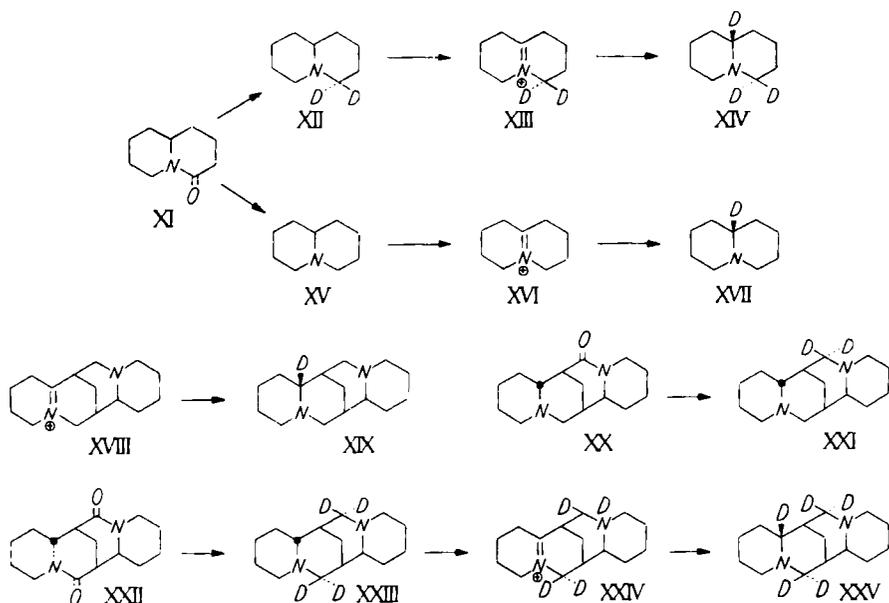
Auch bei Verbindungen wie Urotropin (IX) und Diaza-adamantan (X) treten im fraglichen Gebiet keine Banden auf. Hier ist keine der nachbarständigen C—H-Bindungen *trans*-ständig.



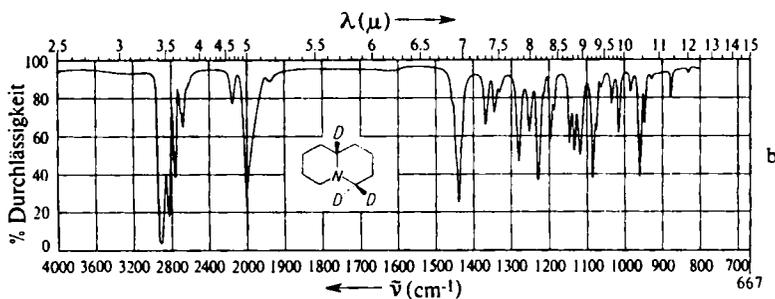
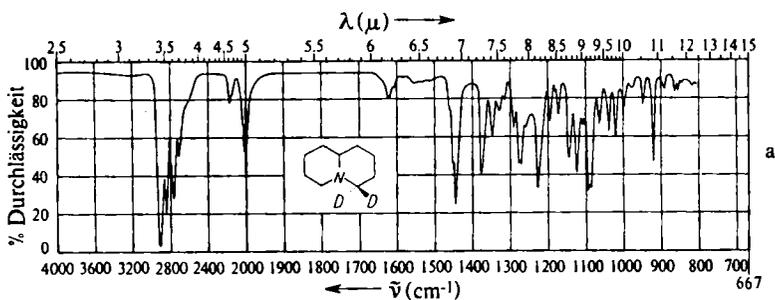
Naturgemäß läßt sich nun diese Bandengruppe für Konfigurationsprobleme bei Chinolizidin-Derivaten heranziehen^{1b)}. So konnte z. B. die Konfigurationszuordnung des Matrins wesentlich erleichtert werden^{1a, 4)}. Weiterhin haben sich bezüglich der Konfiguration und Konstellation der Rauwolfia-Alkaloide interessante Aspekte ergeben^{1b)}. Auch bei den beiden isomeren 4-Methyl-tetrahydroberberinen sowie dem Corydalin und Mesocorydalin gelang mit Hilfe dieser Banden die Konfigurationszuordnung¹²⁾.

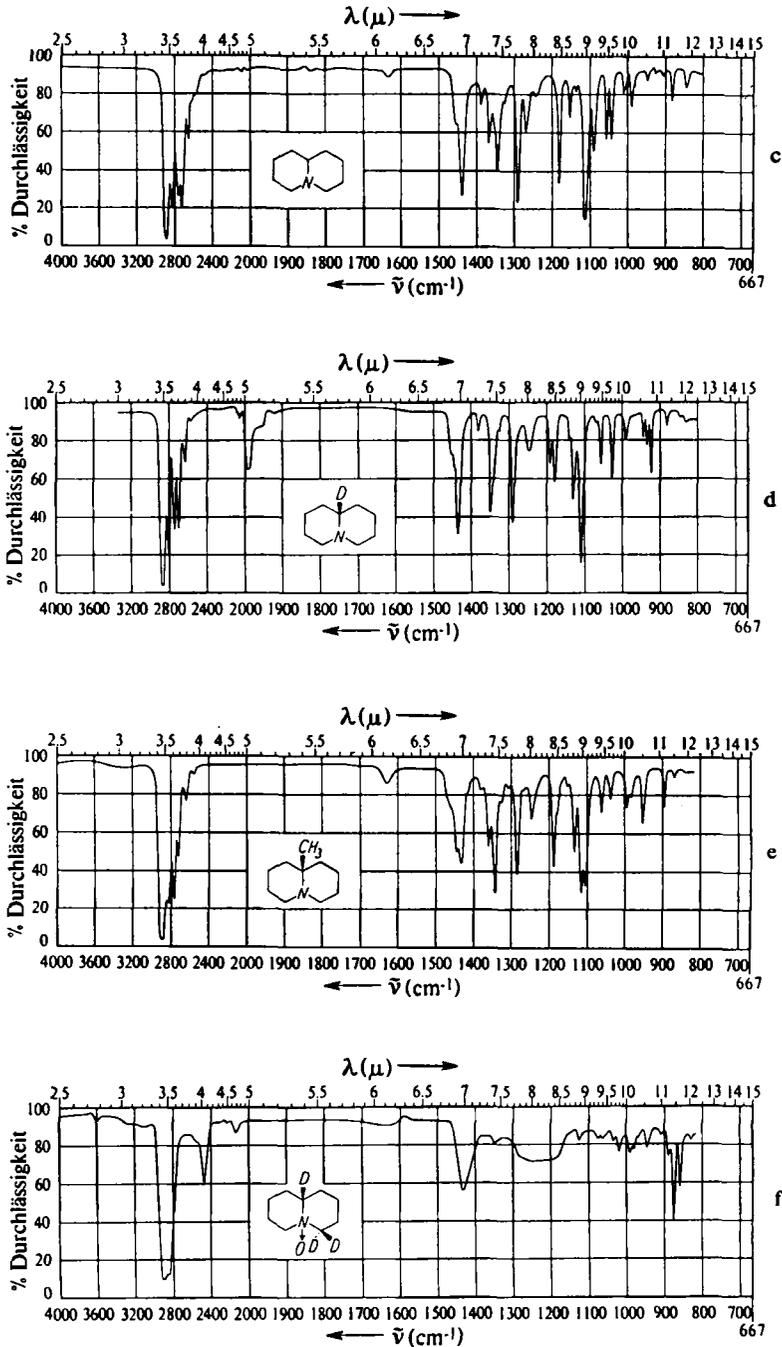
Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich bei dieser Bandengruppe um echte C—H-Valenzschwingungen handelt, oder ob es evtl. Oberschwingungen oder Kombinationsschwingungen sein können. Dieses Problem läßt sich mit deuterierten Derivaten klären. Die auf S. 2162 aufgeführten Basen wurden für die Untersuchung dieses Problems dargestellt.

Eine geeignete Möglichkeit zum Aufbau definiert deuterierter Basen ist die Reduktion von Chinolizidon-Derivaten oder von Salzen der Dehydro-chinolizidine mit Lithiumaluminiumhydrid-[D]. So gibt Chinolizidon-(4) (XI) das Chinolizidin-[4.4-D] (XII). Die Dehydrierung mit Quecksilberacetat liefert eine Dehydrobase, die als Perchlorat (entspr. XIII) mit Lithiumaluminiumhydrid-[D] das Chinolizidin-[4.4.10-D] (XIV) ergibt. Durch Dehydrierung von Chinolizidin und Reduktion des Dehydro-chinolizidin-perchlorats (entspr. XVI) erhält man das Chinolizidin-[10-D] (XVII). Durch analoge Reaktion geeigneter Spartein-Derivate haben wir weiterhin das Spartein-[6-D] (XIX), das Spartein-[17.17-D] (XXI) und das Spartein-[10.10.17.17-D] (XXIII) erhalten. Aus dem XXIV-Perchlorat erhält man schließlich Spartein-[6.10.10.17.17-D] (XXV). Das Dipikrat von XXV gibt keine Schmp.-Depression mit dem Dipikrat des nicht markierten Sparteins. In Abbild. 2 sind die IR-Spektren von XII, XIV, XV und XVII wiedergegeben. Man erkennt, daß hier neben den normalen



C—D-Valenzschwingungen ($2200\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$) eine neue Bande bei ca. 2000 cm^{-1} auftritt, die einer zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff in Nachbarstellung befindlichen *trans*-ständigen C—D-Bindung zugeordnet werden muß. Gleichzeitig





Abbild. 2. IR-Spektren von a) XII, b) XIV, c) XV, d) XVII und e) 10-Methyl-chinolizidin in Tetrachlorkohlenstoff sowie f) des *N*-Oxyds von XIV in Chloroform

wird die Bandengruppe zwischen 2800 und 2700 cm^{-1} weniger intensiv, da hier jetzt eine oder mehrere *trans*-ständige C—H-Gruppen durch C—D-Gruppen ersetzt sind, ein Effekt, der sich schon beim Spektrum von 10-Methyl-chinolizidin bemerkbar macht, wo eine C—H-Gruppe durch C—CH₃ ersetzt ist. Die Intensität der Banden gibt also etwa auch die Zahl der *trans*-ständigen C—H- bzw. C—D-Bindungen wieder. Die gleichen Verhältnisse ergeben sich bei den Sparteinen (vgl. Tab. 3). Im Spektrum des *N*-Oxyds von XIV sind die neuen C—D-Banden ebenfalls verschwunden, nur die *cis*-Bande ist vorhanden (s. Abbild. 2).

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden der deuterierten Sparteine

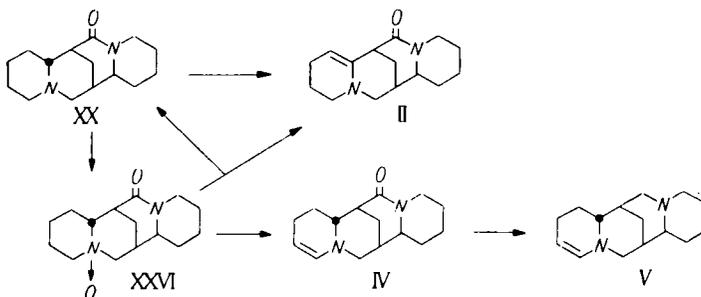
	cm^{-1}
Sparteine-[6-D] (XIX)	2780, 2730, 1990
Sparteine-[10.10.17.17-D] (XXIII)	2780,(2730), 2170, 2030
Sparteine-[6.10.10.17.17-D] (XXV)	2780, —, 2165, 2030
Sparteine-[17.17-D] (XXI)	2780, 2730, 2170,(2040)

Damit dürfte klar sein, daß diese neuen Banden tatsächlich durch eine Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und einer in Nachbarstellung *trans*-ständigen C—H-Gruppe zustande kommen. Diese Wechselwirkung dürfte auf eine Resonanz des π -Orbitals am Stickstoff und des σ -Orbitals der C—H-Bindung, die in einer Ebene liegen, zurückzuführen sein, ähnlich wie bei der Hyperkonjugation einer CH₃-Gruppe mit einer Doppelbindung. Bei der Hyperkonjugation sind allerdings sterische Faktoren, wie sie sich bei den Aminen hier ergeben haben, bisher nicht untersucht worden.

Bemerkenswerterweise sind nun diese zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff in Nachbarstellung befindlichen *trans*-ständigen tertiären C—H-Gruppierungen auch durch eine besondere Reaktivität ausgezeichnet. Nur diese C—H-Gruppen werden beispielsweise durch Quecksilber(II)-acetat dehydriert^{1b)}.

DARSTELLUNG DER DEHYDROBASEN II, IV UND V

Das 5,6-Dehydro-17-oxo-sparteine (II) entsteht in guter Ausbeute bei der Dehydrierung von 17-Oxo-sparteine (XX) mit Quecksilber(II)-acetat. Die Base ist ölig, gibt

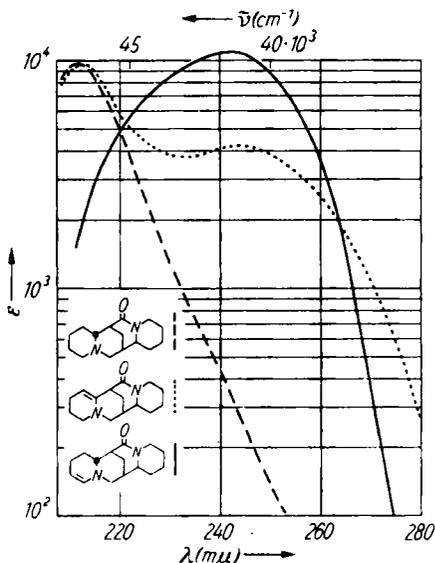


jedoch ein kristallines Hydrat. Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man das *N*-Oxyd des Oxosparteins (XXVI) thermisch zersetzt⁶⁾. In kleiner Menge gewinnt

man hierbei neben Oxosparteïn eine zweite, kristalline Dehydrobase, die wie II bei der katalytischen Hydrierung 17-Oxo-sparteïn liefert. Die Trennung der beiden Basen gelingt durch Chromatographie.

Die zweite Dehydro-Verbindung hat demnach offenbar die Struktur IV. Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden sich die IR-Spektren der beiden Basen (II und IV) sehr charakteristisch. Durch Reduktion von IV mit Lithiumalanat erhält man das Dehydro-sparteïn V. Auch hier entspricht das IR-Spektrum dem eines nicht stark verzerrten *trans*-Chinolizidins.

Die Verzerrung des Chinolizidin-Ringes in II erkennt man nicht nur im IR-Spektrum, sondern auch im UV-Spektrum. In Abbild. 3 sind die UV-Spektren von II und IV wiedergegeben. Die langwellige Bande ist im Spektrum von II viel weniger ausgeprägt als in dem von IV. Dieses dürfte als Stütze zu werten sein, daß hier die Modelle tatsächlich die wirklichen Verhältnisse weitgehend richtig wiedergeben.



Abbild. 3. UV-Spektren von 17-Oxo-sparteïn (XX) (-----), 5,6-Dehydro-17-oxo-sparteïn (II) (.....) und 2,3-Dehydro-17-oxo-sparteïn (IV) (—) in Äther

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Mitbearbeitet von WOLFGANG WEISE)

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und die UV-Spektren mit dem Unicam-Spektrophotometer gemessen. Die Analysen verdanken wir Herrn Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach. Mit allen Dehydrobasen wurde i. Vak. oder unter reinem Stickstoff gearbeitet. Die bereits bekannten Basen wurden nach den Angaben der Literatur rein dargestellt. Alle Destillationen führte man im Kugelrohr durch, die angegebenen Temperaturen sind die Luftbadtemperaturen.

Chinolizidin-[10-D] (XVII): 150 mg *Dehydro-chinolizidin-perchlorat* (entspr. XVI)¹⁴⁾ wurden in Tetrahydrofuran suspendiert und mit 70 mg *Lithiumaluminiumhydrid-[D]* 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man zersetzte mit Methanol und extrahierte nach Zugabe von Natronlauge mit Äther. Der Eindampfrückstand wurde destilliert, Sdp.₁₂ 80–90°, Ausb. 90 mg. IR-Spektrum s. Abbild. 2. Das Pikrat schmolz bei 198°.

Chinolizidin-[4,4-D] (XII): 1 g *Chinolizidon-(4)* wurde in 10 ccm Tetrahydrofuran mit 230 mg *Lithiumaluminiumhydrid-[D]* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurde der Eindampfrückstand destilliert, Ausb. 700 mg, Pikrat Schmp. 198°. IR-Spektrum s. Abbild. 2.

¹⁴⁾ N. J. LEONARD und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 439 [1955].

Chinolizidin-[4.4.10-D] (XIV): Die Lösung von 700 mg XII in 35 ccm 5-proz. Essigsäure wurde mit 7 g Quecksilber(II)-acetat 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugte man das Quecksilber(I)-acetat (2.06 g) ab und befreite die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von überschüss. Quecksilbersalzen. Das eingedampfte Filtrat machte man alkalisch, nahm die Base in Äther auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak. Das Destillat löste man in Methanol und fällte mit Perchlorsäure, Ausb. 550 mg XIII-Perchlorat vom Schmp. 234° (aus Methanol).

500 mg XIII-Perchlorat, in 20 ccm Tetrahydrofuran suspendiert, wurden mit 110 mg Lithiumaluminiumhydrid-[D] 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurde das erhaltene Produkt destilliert, Ausb. 200 mg XIV. IR-Spektrum s. Abbild. 2. Das Pikrat schmolz bei 198°.

N-Oxyd von XIV: 100 mg XIV wurden in 5 ccm Methanol mit 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd umgesetzt. Nach 24 Stdn. zersetzte man das überschüss. Peroxyd mit Palladium und sublimierte den Eindampfrückstand i. Vak., Schmp. 195°. IR-Spektrum s. Abbild. 2.

Sparteine-[6-D] (XIX): 330 mg Dehydrospartein-perchlorat (entspr. XVIII) wurden in 10 ccm Äther suspendiert und mit 90 mg Lithiumaluminiumhydrid-[D] 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte man i. Vak., Sdp._{0,1} 110°, Ausb. 200 mg. IR-Spektrum s. Tab. 3. Das Dipikrat schmolz bei 206°.

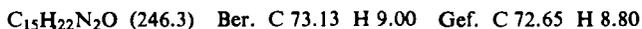
Sparteine-[17.17-D] (XXI): 250 mg 17-Oxo-sparteine wurden in 20 ccm Äther 20 Stdn. mit 70 mg Lithiumaluminiumhydrid-[D] gerührt und nach Aufarbeitung wie oben destilliert, Sdp._{0,1} 110°. IR-Spektrum s. Tab. 3. Dipikrat Schmp. 206–208°.

Sparteine-[10.10.17.17-D] (XXIII): 750 mg 10.17-Dioxo-sparteine (XXII)³⁾ wurden in 20 ccm Tetrahydrofuran mit 300 mg Lithiumaluminiumhydrid-[D] 48 Stdn. gekocht. Nach Aufarbeitung wie oben erhielt man durch Destillation 400 mg XXIII, Dipikrat Schmp. 207°. IR-Spektrum s. Tab. 3.

Sparteine-[6.10.10.17.17-D] (XXV): 300 mg XXIII wurden in 15 ccm 5-proz. Essigsäure mit 2.5 g Quecksilber(II)-acetat 4 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Aufarbeitung wie bei XIV erhielt man aus dem Destillat 170 mg XXIV-Perchlorat.

170 mg XXIV-Perchlorat wurden in 10 ccm Äther mit 100 mg Lithiumaluminiumhydrid-[D] 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurde destilliert. Sdp._{0,1} 110°, Ausb. 70 mg. IR-Spektrum s. Tab. 3. Das Dipikrat schmolz bei 206–208° und gab mit Spartein-dipikrat keine Depression.

5.6-Dehydro-17-oxo-sparteine (II): 3 g (–)-17-Oxo-sparteine in 150 ccm 5-proz. Essigsäure wurden mit 15.4 g Quecksilber(II)-acetat 20 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach dem Erkalten saugte man das Quecksilber(I)-acetat (6.5 g) ab. Die Quecksilber-Ionen wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Man versetzte mit Natronlauge und nahm in Methylenchlorid auf. Der Eindampfrückstand wurde, in Benzol gelöst, an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, neutral, Akt.-St. II–III) chromatographiert. Mit Benzol/Äther (1:1) erhielt man 1.5 g eines farblosen Öls, das, als Hydrat aus Äther umkristallisiert, bei 57–58° schmolz. Nach Destillation erhielt man ein farbloses Öl vom Sdp._{0,1} 170–180°. $[\alpha]_D^{20}$: –207° (in Äthanol). UV-Spektrum s. Abbild. 3.



Das Perchlorat schmolz bei 215° (aus Methanol).



Das Jodmethylat schmolz bei 244.5–246° (Zers.) (aus Methyljodid).

Thermische Zersetzung von 17-Oxo-sparteïn-N-oxyl (XXVI): 400 mg XXVI erhitzte man im Kugelrohr i. Vak. auf 200°. Dabei destillierten 250 mg eines braun gefärbten Öls über, das sofort in Benzol gelöst und an 10 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, neutral, Akt.-St. II–III) chromatographiert wurde. Aus den ersten Benzoleluaten erhielt man nach nochmaliger Chromatographie 20 mg IV, Schmp. 108° (aus Äther). IR-Spektrum s. Tab. 2, UV-Spektrum s. Abbild. 3. Das Perchlorat schmolz bei 224°.



10 mg IV hydrierte man in Eisessig. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde aufgearbeitet und das Hydrierungsprodukt nach Filtration über Aluminiumoxyd destilliert. Man erhielt 7 mg Kristalle vom Schmp. 84°, die keine Depression mit 17-Oxo-sparteïn (XX) ergaben. Auch die IR-Spektren waren identisch.

Die weiteren Benzoleluate der Chromatographie enthielten 17-Oxo-sparteïn (XX). Mit Benzol/Äther ließ sich schließlich 5.6-Dehydro-17-oxo-sparteïn (II) eluieren. Es stimmte in allen Eigenschaften (Schmp. des Hydrats und des Perchlorats sowie IR-Spektrum) mit dem oben erhaltenen überein, Ausb. 55 mg.

2.3-Dehydro-sparteïn (V): 50 mg IV wurden in 5 ccm Tetrahydrofuran mit 50 mg Lithiumaluminat 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurde der Eindampfrückstand destilliert, Sdp._{0,1} 110°. IR-Spektrum s. Tab. 2. Das Diperchlorat schmolz bei 250°.



FERDINAND BOHLMANN und CHRISTIAN ARNDT

Lupinen-Alkaloide, IX¹⁾

Konfiguration, Synthese und Reaktionen der isomeren Hexahydrojulolidine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 29. April 1958)

Durch Hydrierung von Julolidin wurden die drei isomeren Hexahydrojulolidine erhalten, die durch Chromatographie getrennt werden konnten. Die Konfigurationen der drei Isomeren werden zugeordnet und der sterische Verlauf der Reduktion und Hydrierung der Dehydrobasen untersucht. Diese Basen dienen als Modells-substanzen für die Aufklärung der Konfiguration des Matrins²⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Aufklärung der Konfiguration des Matrins²⁾ haben wir als Modells-substanzen die isomeren Hexahydrojulolidine mit in die Betrachtung einbezogen. Wie schon M. PROTIVA und V. PRELOG³⁾ fanden, entsteht bei

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, Chem. Ber. 91, 2157 [1958], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN, W. WEISE und D. RAHTZ, Angew. Chem. 69, 642 [1957]; F. BOHLMANN, W. WEISE, D. RAHTZ und C. ARNDT, Chem. Ber. 91, 2175 [1958], nachstehend.

³⁾ Helv. chim. Acta 32, 621 [1949].