

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 Lithiumalumat 12 Std. 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.

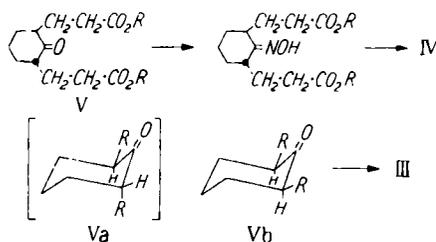
³⁾ Helv. chim. Acta 32, 621 [1949].

der katalytischen Hydrierung von Julolidin ein Gemisch gesättigter Basen, aus dem die Autoren über die Pikrate zwei isomere Hexahydrojulolidine isolieren konnten. Theoretisch muß mit der Existenz von drei Isomeren (II–IV) gerechnet werden.

M. PROTIVA und V. PRELOG³⁾ haben die Konfiguration der von ihnen erhaltenen beiden isomeren Basen nicht zugeordnet.

In der Zwischenzeit haben nun N. J. LEONARD und W. J. MIDDLETON⁴⁾ die Synthese des einen

Isomeren, das auch schon von M. PROTIVA und V. PRELOG³⁾ beschrieben wurde, publiziert und angegeben, daß sie auf ihrem Wege das Isomere IV erhalten hätten. Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den beiden anderen unsymmetrisch gebaut und muß demzufolge ein Racemat darstellen, während II und III Mesoformen sind. Die Autoren führen daher als Stütze für ihre Annahme an, daß ihre Verbindung bei einer Chromatographie über eine Lactosesäule zu einem geringen Teil in die Antipoden gespalten würde. Sie benutzen für ihre Synthese folgenden Weg:



N. J. LEONARD und Mitarb.⁴⁾ nehmen an, daß die beiden Propionsäureesterreste in ihrer Ausgangsverbindung V in *trans*-Stellung zueinander stehen und daß demzufolge nach reduktivem Ringschluß mit Kupfer-chromoxyd über das Oxim die Base IV entstehen würde. Wenn in V die beiden großen Substituenten in *trans*-Stellung ständen,

dann müßte sich zwangsläufig eine Seitenkette in axialer Stellung befinden (Va). Eine derartige Konfiguration dürfte jedoch energetisch instabil sein, so daß unter den Bedingungen der Synthese bei der mehrfachen Alkalieinwirkung wahrscheinlicher Vb mit zwei äquatorialen Resten entstehen dürfte. In diesem Fall wäre anzunehmen, daß bei der Hydrierung des Oxims eine Konfiguration entstünde, die nach reduktivem Ringschluß zur Base III führen würde. Diese Base besitzt zweifellos die energetisch stabilste Konfiguration. Nach den Erfahrungen der Matrin-Chemie erhält man bei derartigen energischen Reaktionsbedingungen ohnehin das stabile Isomere⁵⁾.

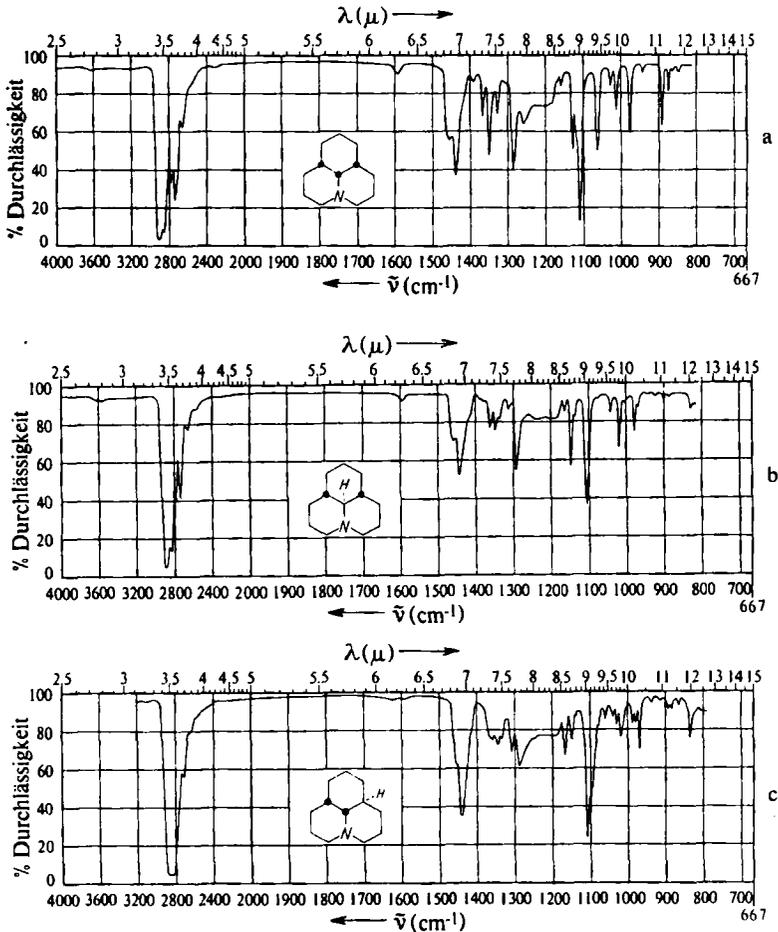
Es erschien uns daher notwendig, zunächst einmal die Frage der Konfiguration der drei isomeren Hexahydrojulolidine eindeutig zu klären. Bei der katalytischen Hydrierung des Julolidins mit Raney-Nickel erhielten wir ebenfalls ein Gemisch, das wir durch sorgfältige Chromatographie an Aluminiumoxyd in die drei isomeren Hexa-

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 5114 [1952].

⁵⁾ E. OCHIAI, S. OKUDA und H. MINATO, J. pharmac. Soc. Japan 72, 781 [1952].

hydrojulolidine (II–IV) trennen konnten⁶⁾. Zuerst wurde eine Base eluiert, die ein Pikrat vom Schmp. 225° lieferte, anschließend eine weitere Base, deren Pikrat bei 186° schmolz. Zuletzt wurde in kleiner Menge eine Base erhalten, die ein Pikrat vom Schmp. 182° bildete. Die beiden ersten Basen sind offenbar identisch mit den von M. PROTIVA und V. PRELOG³⁾ isolierten, von denen eine (Pikrat vom Schmp. 186°) mit der von N. J. LEONARD⁴⁾ gefundenen übereinstimmt.

Die Messung der IR-Spektren (s. Abbild. 1) ergab nun, daß die beiden ersten Verbindungen die Chinolizidin-Ringe *trans*-verknüpft enthalten, während die zuletzt isolierte einen *cis*-verknüpften Chinolizidin-Ring enthält.



Abbild. 1. IR-Spektren der Hexahydrojulolidine a) II, b) III und c) IV in Chloroform

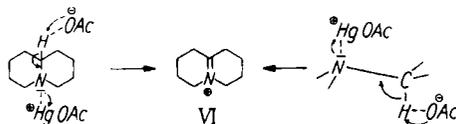
⁶⁾ Für den Trenneffekt an Aluminiumoxyd ist offenbar die Konstellation der Basen wesentlich. Je mehr das Elektronenpaar am Stickstoffatom behindert ist, um so weniger wird die Base absorbiert (vgl. die Konstellationen II a – IV a).

Die Verknüpfung derartiger Ringsysteme erkennt man an der charakteristischen Bandengruppe zwischen $2800-2700\text{cm}^{-1}$. Die Banden treten nur dann auf, wenn wenigstens zwei dem Stickstoff benachbarte C-H-Bindungen in *trans*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff stehen, was nur in der *trans*-Konfiguration der Chinolizidine der Fall ist¹⁾. Demnach müßten wir den beiden zuerst eluierten Basen die Konfiguration II und III zuordnen, während die zuletzt eluierte Verbindung, die keine Bande zwischen $2800-2700\text{cm}^{-1}$ im IR zeigt, die Konfiguration IV besitzen muß. Die letzte Annahme würde also bedingen, daß hier ein Racemat vorläge. Wir haben daher eine Trennung in die optischen Antipoden durchgeführt, die mit Hilfe von 6,6'-Dinitro-diphenylsäure ohne Schwierigkeiten gelang. Damit dürfte die konfigurative Zuordnung dieser Base eindeutig sichergestellt sein.

Die Entscheidung zwischen den beiden Konfigurationen II und III für die beiden anderen Isomeren wurde durch folgende experimentelle Befunde gefällt: Nach oben ausgeführten Überlegungen ist anzunehmen, daß bei der Synthese von N. J. LEONARD und Mitarb.⁴⁾ das stabilste Isomere (III) entsteht. Demnach müßte die als zweite Base eluierte Verbindung die *all-trans*-Konfiguration III besitzen. Diese Base konnte als einzige kristallin mit dem Schmp. -6° erhalten werden. Weiterhin ergab, wie weiter unten beschrieben, die Messung der Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Dehydrierung, daß diese Verbindung wesentlich langsamer dehydriert wird als die Base, deren Pikrat bei 225° schmilzt. Dies ist, wie sich bei entsprechenden Untersuchungen in der Matrins-Reihe gezeigt hat²⁾, ein Charakteristikum dafür, daß die Base, deren Pikrat bei 186° schmilzt, eine stabilere Konfiguration besitzt als diejenige, deren Pikrat bei 225° schmilzt. Demnach ist die Base aus dem Pikrat vom Schmp. 225° II, die aus dem Pikrat vom Schmp. 186° III und das zuletzt eluierte Racemat IV. Die mengenmäßige Verteilung der drei Isomeren unter unseren Hydrierungsbedingungen ist folgende: 50% II, 40–45% III und 5–8% IV⁶⁾.

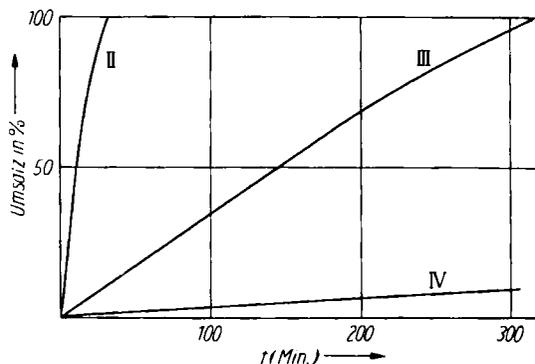
Bei der Hydrierung des Julolidins, die über die Stufe des Tetrahydrojulolidins (I) führen dürfte, entsteht also ein Reaktionsprodukt, das theoretisch durch *trans*-Anlagerung von Wasserstoff entstanden sein müßte. Es ist jedoch denkbar, daß die offensichtlich instabilste Konfiguration IV, die durch eine *cis*-Addition des Wasserstoffs entstehen muß, nachträglich zur stabileren Konfiguration III umgelagert wird. Diese Frage ist bislang noch nicht eindeutig geklärt. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in der Matrins-Reihe festgestellt²⁾.

Da für die Konfigurationsaufklärung des Matrins die Dehydrierung mit Quecksilberacetat und die Reduktion bzw. Hydrierung der dabei entstehenden Reaktionsprodukte wichtig war, wurden die isomeren Hexahydrojulolidine zunächst einmal mit Quecksilberacetat dehydriert. Der Mechanismus dieser Dehydrierung wird von N. J. LEONARD, L. A. MILLER und P. D. THOMAS⁷⁾ wie folgt angenommen:



⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 3463 [1956].

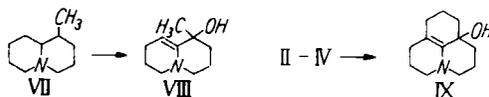
Wenn man zusätzlich annimmt, daß eine derartige ionische Reaktion nach dem stereoelektronischen Prinzip⁸⁾ mit *trans*-Anordnung der an der Reaktion beteiligten Zentren abläuft, so ist zu erwarten, daß IV, worin der tertiär gebundene Wasserstoff in der offensichtlich stabilsten Konstellation in *cis*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar am Stickstoff steht, wesentlich langsamer reagiert als II und III. Die Dehydrie-



Abbild. 2. Dehydrierung von II, III und IV mit Quecksilberacetat

rung unter gleichen Bedingungen zeigte, daß dies in der Tat der Fall ist (vgl. Abbild. 2). Dabei reagiert II noch etwa 5 mal so schnell wie III^{*)}.

Wie schon N. J. LEONARD und Mitarbb.⁷⁾ beim 1-Methyl-chinolizidin (VII) gefunden haben, kann man bei der Dehydrierung mit Quecksilberacetat neben der normalen Dehydroverbindung auch eine Hydroxy-dehydro-Verbindung (VIII) erhalten.



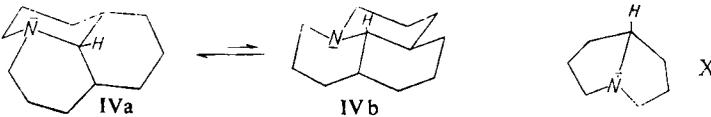
Bei der Dehydrierung von III geht diese sekundäre Reaktion offenbar sehr schnell, denn selbst nach 50-proz. Dehydrierung läßt sich praktisch nur die Hydroxy-dehydro-Verbindung IX isolieren. Wir haben daher die normale Dehydrobase I aus II dargestellt. Da bei der Dehydrierung zwei Asymmetriezentren verschwinden, erhält man aus allen Isomeren die gleiche Hydroxy-dehydro-Verbindung. Wie zu erwarten, ist im IR-Spektrum von I die charakteristische Bandengruppe zwischen 2800 und 2700cm^{-1} nicht mehr zu beobachten.

Die Base IV wird, wie oben ausgeführt, sehr langsam dehydriert. Damit erhebt sich die Frage, ob grundsätzlich Verbindungen, die zum Elektronenpaar am Stickstoff *cis*-ständige Wasserstoffatome tragen, dehydrierbar sind oder ob dies nur dann der Fall ist, wenn die betreffende Verbindung durch Umklappen in eine Konstellation mit *trans*-Stellung des tertiär gebundenen Wasserstoffs übergehen kann. Für die Base IV

⁸⁾ Vgl. R. B. TURNER und Mitarbb., *Helv. chim. Acta* **38**, 411 [1955], dort weitere Literatur.

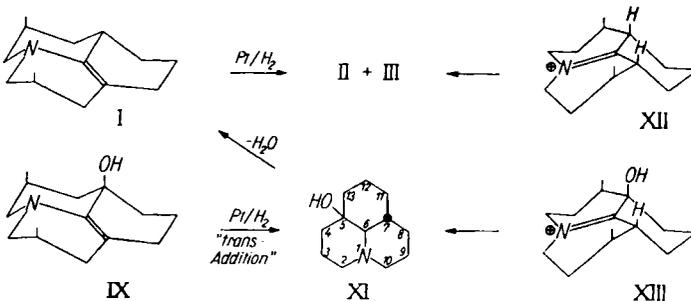
^{*)} Wie bei der Dehydrierung von cyclischen Alkoholen zu Ketonen (vgl. J. SCHREIBER und A. ESCHENMOSER, *Helv. chim. Acta* **38**, 1529 [1955]) ist offenbar die nicht klassische Spannung in den Ausgangsbasen für die Reaktionsgeschwindigkeit von Bedeutung; denn II ist zweifellos energiereicher als III.

bestünde eine derartige Möglichkeit, unter gleichzeitigem Durchschwingen des Stickstoffatoms in die energetisch ungünstige Konstellation IVb mit zwei Wannenformen überzugehen.



Die langsame Dehydrierung von IV wäre damit auf die geringe Tendenz, die ungünstige Konstellation IVb anzunehmen, zurückzuführen. Um diese Frage zu klären, wurde unter gleichen Bedingungen das Pyrrolizidin umgesetzt. Auch nach sehr langer Dehydrierungsdauer konnte hier keine Reaktion beobachtet werden. Das Pyrrolizidin dürfte aus Spannungsgründen nur in der *cis*-verknüpften Form X vorliegen, so daß offenbar für die Dehydrierung mit Quecksilberacetat unter relativ milden Bedingungen streng das stereoelektronische Prinzip der *trans*-Anordnung der an der Reaktion beteiligten Gruppierungen zu fordern ist.

Wir hydrierten sowohl die Dehydrobase I als auch die Hydroxy-dehydro-Verbindung IX katalytisch. Im ersten Falle erhielten wir ein Gemisch von II und III, im



zweiten Falle konnte nur das Hydroxy-hexahydrojulolidin XI isoliert werden. Bei der Reduktion der Perchlorate entspr. XII und XIII mit Natriumborant und Lithiumalanat entstand aus dem ersten Salz (entspr. XII) ein Gemisch von II und III und aus dem Salz der Hydroxy-dehydro-Base (entspr. XIII) wiederum nur XI.

Modellbetrachtungen an Stuart-Briegleb-Kalotten zeigen, daß bei der Hydroxyverbindung, sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Reduktion des Salzes ein bevorzugter Angriff von der Seite des Moleküls anzunehmen ist, der zur Ausbildung der Konfiguration XI führt*), die als energetisch günstigste Konfiguration ohnehin entstehen sollte.

Zum Beweis der Konfiguration XI haben wir die Hydroxyverbindung durch Wasserabspaltung in die Dehydrobase I übergeführt. Die IR-Spektren von I und dem Wasserabspaltungsprodukt sind identisch. I kann nur aus der Konfiguration XI entstehen, da nur hier das Wasserstoffatom am C-6 in *trans*-Stellung zur OH-Gruppe steht. Da weiterhin XI die typische *trans*-Bande¹⁾ zeigt, muß das H-Atom an C-7 *trans*-ständig zu dem an C-6 sein.

*) Zum Problem der Hydrierung vgl. S. 2170 und 2173 und die Bildung von III aus I.

Bei der Dehydrobase und dem entsprechenden Perchlorat sind diese Verhältnisse an Hand des Modells nicht so eindeutig zu beurteilen. Offenbar ist hier, wie die Ergebnisse gezeigt haben, ein Angriff von beiden Seiten möglich. Da jedoch normalerweise bei der Reduktion von derartigen Salzen mit Lithiumalanat oder Natriumborant fast nur *trans*-Chinolizidine entstehen, muß hier durch die in *1,3-Stellung* zur Doppelbindung befindlichen axialen CH-Gruppen eine deutliche Behinderung der Annäherung des Hydrid-Anions von der Seite vorhanden sein, die zur Ausbildung eines *trans*-Chinolizidins führt. Für die katalytische Hydrierung der Dehydrobase gilt das gleiche wie für die Hydrierung von Julolidin: Die Bildung von III erfordert theoretisch eine *trans*-Addition des Wasserstoffs. Um evtl. eine isomere Dehydrobase nach der Methode von F. GALINOVSKY und W. FISCHER⁹⁾ zu bekommen, wurde das *N*-Oxyd von III dargestellt. Nach Reinigung über das Pikrat erhielt man das *N*-Oxyd-hydrat, das sich jedoch nicht thermisch zersetzen ließ, da es auch bei Normaldruck unzersetzt sublimierte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät in Chloroformlösung gemessen. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, aus. Mit den Dehydrobasen wurde unter Luftausschluß gearbeitet. Die Schmp. wurden auf dem Leitz-Heiztisch-Mikroskop bestimmt.

Hydrierung von Julolidin

64 g Julolidin wurden in 1 l Methanol mit 40 g Raney-Nickel 16 Stdn. bei 200 at und 200° im Autoklaven hydriert. Nach Abtrennen des Raney-Nickels und mehrmaligem Auswaschen mit Methanol wurden die vereinigten Methanollösungen i. Vak. eingedampft. Nach völliger Entfernung des Methanols wurde, um unhydriertes Julolidin zu entfernen, der Rückstand auf p_H 4 gebracht und 2 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nun wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, 5 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende ölige Rückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp._{0,2} 69–70°. Ausb. 77% d. Th.

Chromatographische Trennung: 10 g Isomerengemisch wurden, in 50 ccm Petroläther (Sdp. 40–60°) gelöst, an 500 g Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Akt.-St. I–II) chromatographiert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

30 × 50 ccm Petroläther	5 g	II
30 × 50 ccm Petroläther/2% Äther	3 g	} III
12 × 50 ccm Petroläther/5% Äther	0.6 g	
10 × 100 ccm Äther	0.7 g	
10 × 100 ccm Äther/10% Methanol	0.8 g	IV

Die nach Messung der IR-Spektren einheitlichen Fraktionen wurden vereinigt und i. Vak. destilliert, Sdp._{0,1} 60–70° (Kugelrohr, Badtemp.). Die ersten 30 Fraktionen enthielten die Base II, die ein Pikrat vom Schmp. 225°³⁾ lieferte (IR-Spektrum s. Abbild. 1). Die nächsten 52 Fraktionen ergaben die Base III, die nach Destillation im Eisschrank bei –15° kristallisierte und bei –6° schmolz. Das Pikrat hat den Schmp. 186° und das Perchlorat 231° (IR-Spektrum s. Abbild. 1).

N-Oxyd von III: 0.9 g III in 10 ccm Methanol wurden mit 3.5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach 48 Stdn. versetzte man mit Wasser und extrahierte 2 mal mit Äther.

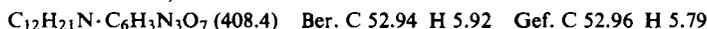
⁹⁾ Mh. Chem. 87, 763 [1956].

Die wäbr. Phase wurde eingedampft und in Methanol mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 234° (Zers.).



Das aus dem Pikrat isolierte *N*-Oxyd-hydrat bildete, aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert, farblose Nadeln, die ab 150° sublimieren. IR-Spektrum: 3600, 3250, 3050, 2900, 2830, 1450, 1436, 1310, 1055, 1017, 1001, 960, 950, 923, 884, 862, 833 cm^{-1} .

Die letzten 10 Fraktionen enthielten die *Base IV*, die ein Pikrat vom Schmp. 182° lieferte (IR-Spektrum s. Abbild. 1).



Racemat-Trennung: 300 mg *IV*, in wenig Aceton gelöst, versetzte man mit der berechneten Menge (–)–6.6'-Dinitro-diphenylsäure in Aceton. Anschließend wurde eingedampft und mit Äther und Aceton angerieben. Die nach einiger Zeit ausgefallenen Kristalle schmolzen bei 272° (Zers.) (2 mal aus Aceton).

Das Salz wurde mit Natronlauge zersetzt und die Base in Äther aufgenommen. Der Eindampfrückstand wurde i. Vak. destilliert, Sdp._{0,1} 60–70° (Kugelrohr, Badtemp.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +13.5° (Methanol). Die Mutterlaugen der ersten Salzkristallisation wurden genau so aufgearbeitet. Die so erhaltene Base war linksdrehend, jedoch nicht optisch rein.

Dehydrierung von II mit Quecksilber(II)-acetat: Zu einer gerührten Lösung von 28 g Quecksilber(II)-acetat in 140 ccm 5-proz. Essigsäure, die im Thermostaten auf 66° geheizt wurde, gab man 4 g II in 20 ccm 5-proz. Essigsäure. Nach 25 Min. wurde rasch abgekühlt, das ausgefallene Quecksilber(I)-acetat abgesaugt (7.02 g = 61% d. Th.) und mit Methanol gewaschen. Die Filtrate behandelte man zur Abtrennung von überschüss. Quecksilber(II)-acetat mit Schwefelwasserstoff. Die abzentrifugierte Lösung wurde i. Vak. eingeeengt, alkalisch gemacht und 5 mal mit Äther ausgezogen. Die getrocknete Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert, Sdp._{0,05} 70° (Badtemp.), Ausb. 2.95 g. Zur Reinigung löste man in 25 ccm Methanol und versetzte bis pH 3 mit 70-proz. Perchlorsäure. Die erhaltenen Kristalle wurden 3 mal aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 2.5 g *XII-Perchlorat*, Schmp. 277° (Heiztischmikroskop).



Eine Probe wurde in die Base zurückverwandelt und erneut destilliert. Das IR-Spektrum zeigte die Abwesenheit der Hydroxy-dehydro-Base IX sowie keine Banden zwischen 2800 bis 2700 cm^{-1} , die C=C-Bande lag bei 1630 cm^{-1} .

Reduktion von XII-Perchlorat mit Lithiumalanat: 517 mg XII-Perchlorat wurden in 20 ccm Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und bei 20° mit 20 ccm einer 0.03 *n* Lösung von Lithiumalanat in absol. Äther versetzt. Nach 1 Stde. wurde das unumgesetzte Lithiumalanat tropfenweise mit Methanol zersetzt und das ausgefallene Aluminiumhydroxyd durch Natronlauge größtenteils in Lösung gebracht. Aus der anschließenden Ätherextraktion resultierten 287 mg eines Öls, das nach dem IR-Spektrum ein Gemisch darstellte. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd konnten II und III zu etwa gleichen Anteilen abgetrennt werden.

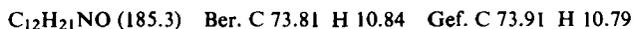
Reduktion von XII-Perchlorat mit Natriumborant: 431 mg XII-Perchlorat wurden in 20 ccm Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 515 mg Natriumborant versetzt. Nach Beendigung der Reaktion kochte man noch 20 Min. unter Rückfluß. Anschließend wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand machte man mit 20-proz. Natronlauge alkalisch und arbeitete wie oben auf. Es wurden 232 mg (74% d. Th.) eines Isomerenmisches erhalten, das sich durch Chromatographie in etwa gleiche Teile von II und III auftrennen ließ.

Katalytische Hydrierung von I: Aus 250 mg *XII-Perchlorat* wurde die freie Base isoliert und diese in Methanol mit Platinoxyd hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das erhaltene Basengemisch chromatographisch an Aluminiumoxyd aufgetrennt. Es konnten etwa gleiche Mengen von *II* und *III* isoliert werden.

Darstellung der Hydroxy-dehydro-Base IX: Wie oben wurden 5 g Isomergemisch mittels 36 g Quecksilber(II)-acetats in 175 ccm 5-proz. Essigsäure bei 75° 5 Stdn. dehydriert. Nach dieser Zeit wurde die Mischung rasch abgekühlt und das ausgefallene Quecksilber(I)-acetat abgesaugt. Auswaage 21.4 g Quecksilber(I)-acetat = 148% d. Th., bez. auf Dehydrobase. Die vereinigten Filtrate der Quecksilber(I)-acetat-Fällung wurden wie oben aufgearbeitet und das erhaltene Öl destilliert, Sdp._{0,03} 98–100°. Nach Lösen des Öls in Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) kristallisierte *IX* bei –15° in langen Nadeln aus. Der Schmp. (Koffer-Bank) lag bei 70°. Das Produkt erwies sich als sehr instabil und färbte sich an der Luft nach kurzer Zeit rot. Es wurde daher sofort (2 g) in 20 ccm Methanol und 5 ccm Äther gelöst und mit der berechneten Menge *Perchlorsäure* versetzt. Nach 1 stdg. Aufbewahren bei –15° wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und nochmals aus 20 ccm Methanol und 5 ccm Äther umkristallisiert, Ausb. 2.3 g *XIII-Perchlorat*, Schmp. 206°.



Reduktion von XIII-Perchlorat mit Lithiumalanat: 633 mg *XIII-Perchlorat* wurden in 20 ccm Tetrahydrofuran aufgeschlämmt und portionsweise mit 15 ccm Lithiumalanat-Lösung in absol. Äther versetzt. Nach 1 Stde. wurde das unumgesetzte Lithiumalanat mit Methanol zersetzt und wie bei der Reduktion von *XII-Perchlorat* aufgearbeitet. Es hinterblieben 290.5 mg (70% d. Th.) krist. *XI* (aus Petroläther (Sdp. 40–60°)). Die Kristalle ließen sich bei Zimmertemperatur/10⁻² Torr sublimieren.



Die Mutterlaugen wurden nun i. Vak. zur Trockne gedampft und an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es konnten nur Kristalle vom Schmp. 136° (*XI*) isoliert werden. Insgesamt waren nur ca. 2% nicht kristallin erhalten worden.

Wasserabspaltung aus XI: 400 mg *XI* wurden, mit 2 g Diphosphorpentoxyd und 5 g Seesand verrieben, 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Eis zersetzt und alkalisch ausgeäthert. Der Eindampfrückstand destillierte im Kugelrohr bei 70°/0.1 Torr, Ausb. 280 mg. Das IR-Spektrum war identisch mit dem von *I*. Das *Perchlorat* schmolz bei 277°.

Reduktion von XIII-Perchlorat mit Natriumborant: 496 mg Substanz wurden in 20 ccm Methanol gelöst und unter Eiskühlung 529 mg Natriumborant portionsweise zugegeben. Es wurde wie bei der Reduktion von *XII-Perchlorat* aufgearbeitet. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 234.6 mg krist. Produkt, das wie oben aufgearbeitet wurde. Es ergaben sich nur krist. Produkte, die nach Umkristallisieren aus Petroläther bei 136° schmolzen und mit dem oben erhaltenen *Carbinol XI* keine Schmp.-Depression gaben.

Hydrierung von IX mit Platin: 100 mg *IX* wurden in 10 ccm Methanol mit 50 mg Platinoxyd bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme hydriert. Die nach der üblichen Aufarbeitung aus Petroläther erhaltenen Kristalle schmolzen bei 136° und gaben mit *XI* keine Schmp.-Depression.

Hydrierung von XIII-Perchlorat mit Palladiumkatalysator: 228 mg Substanz wurden mit 107.5 mg Palladium/Bariumsulfat (5-proz.) und 5 ccm Eisessig hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden wie oben Kristalle vom Schmp. 136° erhalten, die keine Schmp.-Depression mit dem oben beschriebenen *Carbinol XI* gaben.