

Oxydation von 5.17-Dehydro-matrin (XIV): 5.17-Dehydro-matrin wurde mit Chromsäure in Eisessig sowie mit Ozon oxydiert. Es konnte nach saurer Verseifung keine Glutarsäure isoliert werden. Auch die Reaktion mit Perameisensäure lieferte nach Verseifung, Perjodsäurespaltung und abermaliger Verseifung keine Glutarsäure.

Wasserabspaltung aus 5-Hydroxy-allomatrin (IX): 650 mg IX wurden, wie bei der Wasserabspaltung aus X beschrieben, mit Seesand und Diphosphorpentoxyd verrieben und 5 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie dort wurde das erhaltene Rohprodukt an Aluminiumoxyd (BROCKMANN, Akt.-St. II—III) chromatographiert. Mit Benzol eluierte man 90 mg einer öligen Base (XVI), die i. Vak. destilliert wurde, Sdp._{0,1} 150°; IR-Spektrum s. Abbild. 5. Die Base gab ein bei 225° schmelzendes Perchlorat. Mit Benzol/Äther (3 %) erhielt man schließlich nach Destillation i. Vak. 300 mg XVII, Sdp._{0,1} 150°, IR-Spektrum s. Abbild. 5. Das Perchlorat schmolz bei 207—209°.

C₁₅H₂₂N₂O · HClO₄ (346.8) Ber. C 51.97 H 6.68 Gef. C 51.58 H 6.75

FERDINAND BOHLMANN, DIETER RAHTZ und CHRISTIAN ARNDT

Lupinen-Alkaloide, XI¹⁾

Die Alkaloide aus *Sophora flavescens*

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

Neben Matrin und seinem *N*-Oxyd werden Methylcytisin, Anagyrin, Baptifolin und ein neues Alkaloid, ein Hydroxymatrin, aus den Wurzeln von *Sophora flavescens* isoliert. Die Konstitution des als Sophoranol bezeichneten Hydroxymatrins ergibt sich aus der Identität mit einem aus Matrin synthetisch dargestellten Carbinol.

Für die Konfigurationsaufklärung des Matrins¹⁾ benötigten wir größere Mengen dieses Alkaloids. Es wurden daher in Anlehnung an die Vorschrift von H. KONDO²⁾ 20 kg der Wurzeln von *Sophora flavescens* aufgearbeitet.

Das erhaltene Basengemisch haben wir zunächst durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform/Äther-Gemischen weitgehend von dem auch schon von E. OCHIAI und Y. ITO³⁾ isolierten *N*-Oxyd des Matrins (II) befreit. Den eingedampften Mutterlaugen kann durch Auskochen mit Petroläther die Hauptmenge des Matrins (I) entzogen werden, das nach Destillation und Kristallisation rein ist. Die in Petrol-

¹⁾ X. Mitteil.: F. BOHLMANN, W. WEISE, D. RAHTZ und C. ARNDT, Chem. Ber. 91, 2176 [1958], vorstehend.

²⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 266, 1 [1928].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 938 [1938].

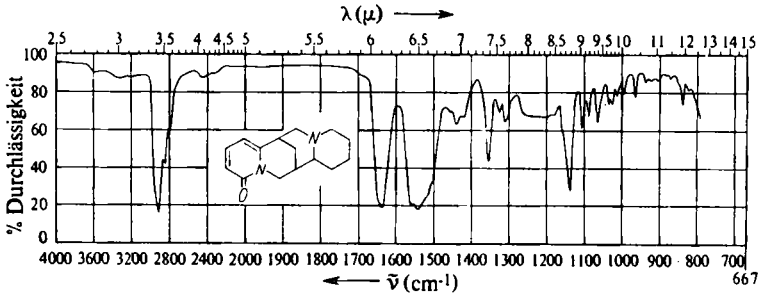
⁴⁾ L. H. BRIGGS und W. S. TAYLOR, J. chem. Soc. [London] 1938, 1206.

⁵⁾ L. MARION und J. QUELET, J. Amer. chem. Soc. 70, 3076 [1948].

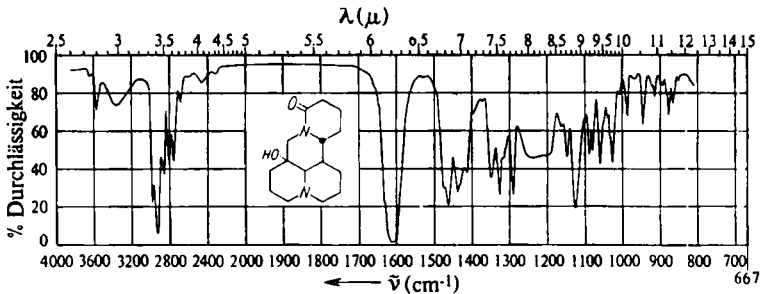
äther unlöslichen Anteile haben wir schließlich durch mehrfache Chromatographie an Aluminiumoxyd in folgende Fraktionen auftrennen können:

1. Matrin (I)
2. Methylcytisin (III)
3. Anagryrin (IV)
4. Sophoranol (V)
5. Baptifolin (VI) und Matrin-*N*-oxyd (II)

Das erhaltene Methylcytisin (III) stimmt in allen Eigenschaften mit authentischem Material überein⁴⁾. Das gleiche gilt für das ölige Anagryrin⁵⁾. Die IR-Spektren des erhaltenen Anagryrins (IV) und eines authentischen Präparates sind identisch (vgl. Abbild. 1). Das noch nicht bekannte — als Sophoranol bezeichnete Alkaloid — kristallisiert aus Aceton in derben Aggregaten, die bei 171° schmelzen und mit dem 5-Hydroxy-matrin aus Hydroxy-dehydromatrin¹⁾ keine Schmelzpunktsdepression geben. Auch die IR-Spektren sind identisch (vgl. Abbild. 2). Die Reduktion mit



Abbild. 1. IR-Spektrum von Anagryrin (IV) in Chloroform



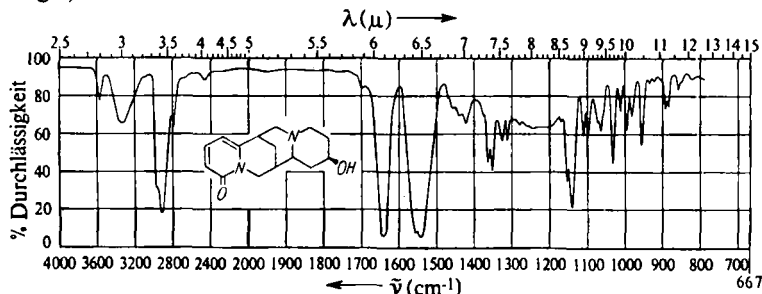
Abbild. 2. IR-Spektrum von Sophoranol (V) in Chloroform

Lithiumalanat liefert 5-Hydroxy-matridin¹⁾, wie durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren eindeutig sichergestellt wird. Dem Sophoranol kommt somit die Struktur V zu.

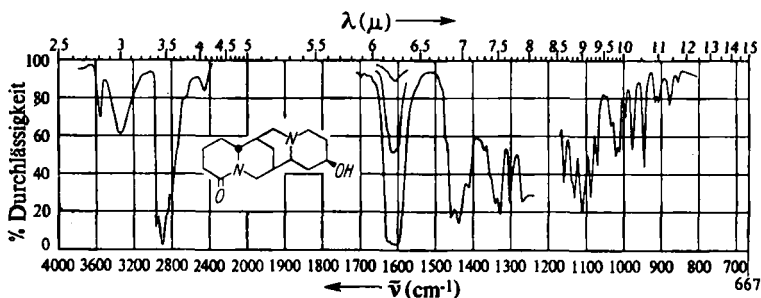
Die letzten Chromatographie-Fractionen enthalten ein Gemisch von zwei Stoffen, die nicht weiter zu trennen waren. Wir haben daher zunächst das im Gemisch enthaltene Matrin-*N*-oxyd durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in Matrin übergeführt. Jetzt gelingt die Trennung durch Kristallisation. Aus Aceton erhält man eine Base, die in allen Eigenschaften mit dem von L. MARION und F. TURCOTTE^{6a)} beschriebenen Baptifolin (VI) übereinstimmt. Das IR-Spektrum zeigt Abbild. 3. Die katalytische Hydrierung liefert, wie schon von M. MARTIN-SMITH und L. MARION^{6b)} berichtet,

⁶⁾ a) J. Amer. chem. Soc. **70**, 3253 [1948]; b) Canad. J. Chem. **35**, 37 [1957].

13-Hydroxy-lupanin, und zwar den Antipoden zu dem bekannten 13-Hydroxy-lupanin aus *Lupinus polyphyllus*⁷⁾. Die IR-Spektren der beiden Hydroxy-lupanine sind identisch (vgl. Abbild. 4). (Zur Stellung der Hydroxygruppe vgl. die folgende Mitteilung⁸⁾).

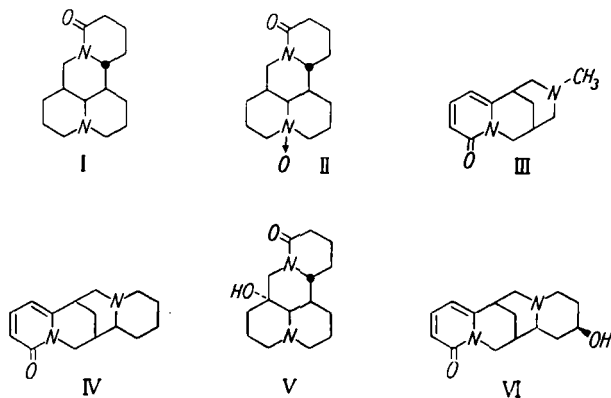


Abbild. 3. IR-Spektrum von Baptifolin (VI) in Chloroform



Abbild. 4. IR-Spektrum von Tetrahydrobaptifolin in Chloroform

Somit enthalten die Wurzeln von *Sophora flavescens* folgende Alkaloide:



⁷⁾ F. GALINOVSKY und Mitarbb., Mh. Chem. **80**, 864 [1949]; **81**, 77 [1950].

⁸⁾ F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT und H. BRACKEL, Chem. Ber. **91**, 2194 [1958], nachstehend.

Die mengenmäßige Zusammensetzung ist etwa die folgende:

0.75 % Matrīn- <i>N</i> -oxyd (II)	0.02 % Methylcytisin (III)
0.25 % Matrīn (I)	0.02 % Anagryin (IV)
0.05 % Sophoranol (V)	0.005 % Baptifolin (VI)

Auffällig ist der hohe Gehalt an Matrīn-*N*-oxyd. Da es sich um relativ altes Wurzelmaterial handelte, ist es möglich, daß das *N*-Oxyd erst bei der Lagerung durch Peroxydasen gebildet worden ist. E. OCHIAI und Y. ITO⁹⁾ erhielten nämlich nur kleine Mengen dieses Alkaloids und sehr viel mehr Matrīn.

Das gemeinsame Vorkommen von Alkaloiden mit Matrīn- und Sparteingerüst ist biogenetisch zweifellos von Interesse, da nach den Überlegungen von C. SCHÖPF und Mitarbb.⁹⁾ beide Typen aus gleichen biogenetischen Vorstufen entstehen dürften.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät in Chloroform-Lösung und die UV-Spektren mit dem Unicam-Spektrophotometer in Methanol gemessen. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A. SCHOELLER, Kronach, aus. Zur Chromatographie wurde Aluminiumoxyd nach BROCKMANN verwandt. Die Schmp. wurden auf dem Leitz-Heiztisch-Mikroskop bestimmt.

Aufarbeitung des Wurzelmaterials

20 kg trockene, feingemahlene Wurzeln von *Sophora flavescens* wurden bei Zimmertemperatur 3 mal mit Methanol extrahiert und die erhaltenen Lösungen im Umlaufverdampfer bis auf 5 l eingengt. Nach Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure versetzte man mit 5 l Wasser und extrahierte die Fettsubstanzen durch 2maliges Ausschütteln mit Äther. Die wäbr. Phase wurde i. Vak. auf 3 l eingengt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Das Basengemisch extrahierte man im Flüssigkeitsextraktor mit Methylchlorid. Nach Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein dunkelgefärbtes Öl zurück, das, in ca. 300 ccm Chloroform gelöst, mit 2000 ccm Äther versetzt wurde. Dabei fiel rohes Matrīn-*N*-oxyd als teilweise krist. Masse aus. Es wurde über das Pikrat gereinigt. Das Filtrat der ersten Fällung engte man ein und wiederholte das Ausfällen mit Äther aus der Chloroformlösung. Dabei erhielt man ziemlich reines, krist. Matrīn-*N*-oxyd, das mit dem aus dem Pikrat erhaltenen vereinigt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 150 g Matrīn-*N*-oxyd (II), Schmp. 207°; Pikrat Schmp. 205°. IR-Spektrum: 2800–2700 –; –CO–N< 1610 cm⁻¹.

10 g *N*-Oxyd löste man in 40 ccm Wasser und sättigte nach Zugabe von 11 g Bariumchlorid unter Kühlung mit Schwefeldioxyd. Nach 60 Min. war die Reduktion beendet. Das Bariumsulfat wurde abzentrifugiert und die Lösung alkalisch gemacht. Das gebildete Matrīn ließ sich mit Methylchlorid ausschütteln. Nach Destillation i. Vak. wurde aus Petroläther reines Matrīn erhalten, Schmp. 77°, Ausb. 90 % d. Th.

Die Mutterlauge der oben erhaltenen zweiten Fällung wurde eingedampft und 3 mal mit je 1000 ccm Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgekocht. Nach dem Einengen auf 1000 ccm kristallisierte eine kleine Menge Methylcytisin (III) aus und nach weiterem Konzentrieren das Matrīn (I). Die völlig eingedampfte Mutterlauge wurde i. Vak. destilliert, wobei eine weitere Menge Matrīn erhalten wurde. Insgesamt erhielt man ca. 50 g Matrīn, Schmp. 77°, $[\alpha]_D^{20}$: +42° (in Wasser).

Der in Petroläther unlösliche Rückstand (40 g) wurde in 50 ccm Benzol gelöst und an einer Säule mit 2000 g Aluminiumoxyd (Akt.-St. I–II) chromatographiert. Mit Benzol ließ sich

⁹⁾ Naturwissenschaften 38, 186 [1951].

ein Gemisch von Matrin (I), Methylcytisin (III) und Anagyrin (IV) eluieren und mit Benzol/Äther (1:1) das Sophoranol (V). Mit Äther und 10% Methanol eluierte man schließlich noch ein Gemisch, dessen Auftrennung weiter unten beschrieben wird.

Das Benzoleluat nahm man in Benzol/Petroläther (1:1) auf und chromatographierte erneut an 300 g Aluminiumoxyd. Mit Benzol/Petroläther erhielt man zunächst noch etwas Matrin, dann *Methylcytisin*, das, aus Äther umkristallisiert, bei 138° schmolz, $[\alpha]_D^{20}$: -225° (in Wasser). IR-Spektrum: N-CH₃ 2760; Pyridon 1650, 1550 cm⁻¹. UV-Spektrum: λ_{\max} 309, 234 m μ ($\epsilon = 8000, 6400$) (in Methanol).

C₁₂H₁₆N₂O (204.3) Ber. C 70.55 H 7.90 Gef. C 70.37 H 7.92

Das Perchlorat schmolz bei 280°.

Mit Benzol/Äther ließ sich eine ölige Base eluieren, die auch nach nochmaliger Chromatographie nicht krist. erhalten werden konnte. Sie wurde i. Hochvak. destilliert, Sdp._{0.01} 180° (Kugelrohr, Badtemp.). $[\alpha]_D^{20}$: -180° (in Methanol). Das Perchlorat schmolz bei 315° und gab mit authent. *Anagyrin-perchlorat* keine Schmelzpunktsdepression. IR-Spektrum vgl. Abbild. 1. UV-Spektrum: λ_{\max} 309, 233 m μ ($\epsilon = 7800, 6700$) (in Methanol).

Die Benzol/Äther-Fraktion der ersten Chromatographie gab nach Abdampfen, aus Aceton umkristallisiert, derbe Kristalle, die bei 171° schmolzen. Die Mischung mit 5-Hydroxy-matrin aus Matrin zeigte den gleichen Schmp., Ausb. 10 g; $[\alpha]_D^{20}$: $+66^\circ$ (in Wasser). Das IR-Spektrum war identisch mit dem von 5-Hydroxy-matrin (vgl. Abbild. 2).

C₁₅H₂₄N₂O₂ (264.4) Ber. C 68.14 H 9.15 Gef. C 68.43 H 9.07

Das Perchlorat schmolz bei 232°.

C₁₅H₂₄N₂O₂·HClO₄ (364.8) Ber. C 49.39 H 6.90 Gef. C 49.54 H 7.01

Die Reduktion mit Lithiumalanat gab 5-Hydroxy-matridin, Schmp. 84.5°; es zeigte keine Depression mit authent. Material; auch die IR-Spektren waren übereinstimmend.

Das bei der ersten Chromatographie erhaltene Gemisch aus den Äther/Methanol-Fractionen ließ sich auch durch erneute Chromatographie nicht trennen. Mit Pikrinsäure erhielt man Mischkristalle, die nicht aufgetrennt werden konnten. Das IR-Spektrum ließ neben Matrin-N-oxyd die Anwesenheit eines Pyridons erkennen. Durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von Bariumchlorid erhielt man ein Öl, das nach dem Lösen in Aceton derbe Kristalle ergab. Nach Umkristallisieren aus Aceton schmolzen die farblosen Nadeln bei 210°; $[\alpha]_D^{20}$: -140° (in Äthanol) (VI). UV-Spektrum: λ_{\max} 309, 233 m μ ($\epsilon = 8200, 7000$) (in Methanol). IR-Spektrum vgl. Abbild. 3.

C₁₅H₂₀N₂O₂ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.75 Gef. C 69.20 H 7.62

Das Perchlorat schmolz bei 279°.

200 mg der obigen Base wurden in Eisessig mit Platinoxyd hydriert. Nach Aufnahme von zwei Moll. Wasserstoff erhielt man farblose Kristalle, die nach Umlösen aus Äther bei 172° schmolzen. $[\alpha]_D^{20}$: -64° (in Methanol). IR-Spektrum vgl. Abbild. 4.