

# Die Stereochemie der C<sub>15</sub>-Lupinen-Alkaloide.

Von

F. Galinovsky, P. Knoth und W. Fischer.

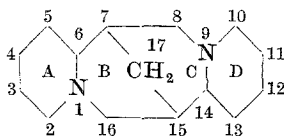
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juli 1955.)

Die Anwendung der Konstellationsanalyse auf das tetracyclische Ringsystem des Sparteins und seiner Isomeren ergab, zusammen mit neuen experimentellen Ergebnissen, daß das Spartein aus einem trans- und einem cis-Norlupinanring, das  $\alpha$ -Isospartein aus zwei trans- und das  $\beta$ -Isospartein aus zwei cis-Norlupinanringen zusammengesetzt ist. Mit diesem räumlichen Bau stehen die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Derivate in Einklang und lassen sich vielfach besser erklären, als es bisher möglich war.

Bereits vor längerer Zeit war für das Spartein<sup>1</sup>, den Hauptvertreter der Lupinen-Alkaloide mit 15 C-Atomen, Konstitution I<sup>2</sup> durch Abbau und Synthese bewiesen worden.

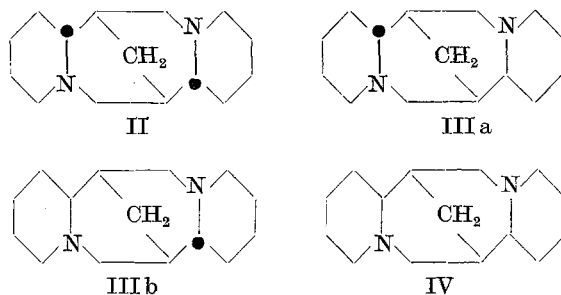


I

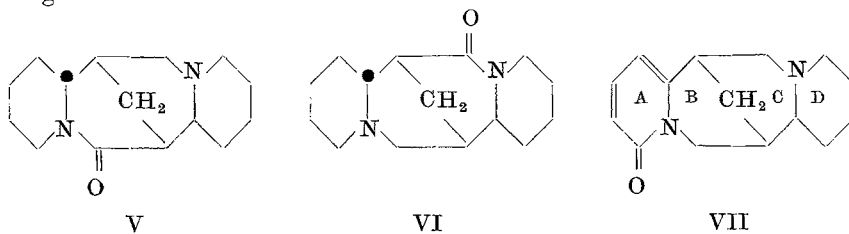
<sup>1</sup> F. Galinovsky, Lupinen-Alkaloide und verwandte Verbindungen, in: L. Zechmeister, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Bd. 8, S. 254ff. Wien: Springer-Verlag, 1951. — N. J. Leonard, Lupin Alkaloids, in: R. H. F. Manske und H. L. Holmes, The Alkaloids, Chemistry and Physiology, Bd. 3, S. 156ff. New York: Acad. Press Inc., Publ. 1953.

<sup>2</sup> In der Literatur finden sich verschiedene Schreibweisen der Spartein-formel. Wir verwenden hier die z. B. von Leonard<sup>1</sup> verwendete Formel, die auch die sterischen Verhältnisse am einfachsten wiedergeben läßt. Auch

Verbindungen der Formel I besitzen vier asymmetrische C-Atome; die Isomeriemöglichkeiten werden allerdings dadurch eingeschränkt, daß aus Spannungsgründen wie beim Campher oder beim Tropin die Methylenbrücke zwischen C<sub>7</sub> und C<sub>15</sub> nur in cis-Stellung angeordnet sein kann. So sollten also vier Diastereoisomere mit den charakteristischen Konfigurationen der H-Atome an C<sub>6</sub> und C<sub>14</sub> cis-cis (zur Methylenbrücke in der Mitte des Moleküls) (II), cis-trans (IIIa), trans-cis (IIIb) und trans-trans (IV) möglich sein. Zuzufolge der strukturellen Gleichheit der beiden durch die Methylenbrücke getrennten Molekülhälften sind jedoch IIIa und IIIb identisch und es können somit nur drei Racemverbindungen der Formel I existieren.



Vom Spartein sind drei Derivate mit lactamartig gebundenem Sauerstoff bekannt, von denen zwei, Aphyllin (V) und Oxospartein (VI), deren Konstitution völlig gesichert ist<sup>1, 3</sup>, die CO-Gruppe in einem Innenring enthalten.



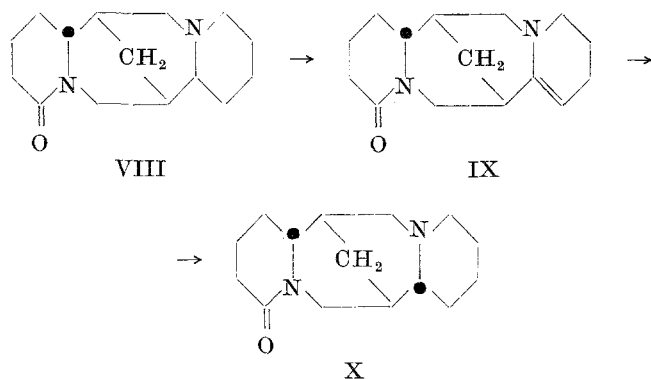
Aus der Verschiedenheit dieser beiden Verbindungen folgt auch für den Grundkörper, das Spartein selbst, die sterische Ungleichheit der beiden Molekülhälften, also die cis-trans- (bzw. die trans-cis-)Konfiguration der H-Atome an C<sub>6</sub> und C<sub>14</sub> im Sinne der Formel III.

Um die sterischen Beziehungen zu den Derivaten übersichtlich erkennen zu lassen, ist es notwendig, festzulegen, daß der Ring A im

die Bezifferung des Ringsystems ist nicht einheitlich. Wir behalten hier die in unseren früheren Arbeiten verwendete, zuerst von *J. F. Couch*, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 688 (1936), eingeführte Bezifferung (Formel I) bei.

<sup>3</sup> *F. Galinovsky* und *E. Jarisch*, *Mh. Chem.* **84**, 199 (1953).

Sparteine derjenige sein soll, der im Anagyrin (VII) die  $\alpha$ -Pyridon-Gruppierung bzw. im Lupanin (VIII) die Lactamgruppe enthält. Auf Grund dieser Festlegung war nun die Frage bedeutungsvoll, ob im Spartein das H-Atom an C<sub>6</sub>, also an der Verknüpfungsstelle der Ringe A und B, cis-ständig zur Methylenbrücke und das H-Atom an C<sub>14</sub> trans-ständig vorliegt oder umgekehrt. Um die Klärung dieser Verhältnisse haben sich zunächst *Marion* und *Leonard*<sup>4</sup> bemüht. *Linstead* und *Doering*<sup>5</sup> versuchten das Ergebnis der vorzugsweise in cis-Stellung verlaufenden Hydrierung von Phenanthrenkörpern theoretisch zu begründen. Durch Übertragung dieser Überlegungen auf die Hydrierung von Anagyrin (VII), die Lupanin (VIII) ergibt, und die zum  $\alpha$ -Isolupanin (X) führende Hydrierung von Dehydrolupanin (IX), das durch Mercuriacetat-Einwirkung auf Lupanin entsteht, schlossen *Marion* und *Leonard*, daß im Lupanin (VIII) das H-Atom an C<sub>6</sub> cis-ständig, an C<sub>14</sub> trans-ständig zur Methylen-



brücke steht. Somit wäre auch im Spartein, das, wie schon *Winterfeld* und *Rauch*<sup>6</sup> vor längerer Zeit gezeigt haben, bei der Dehydrierung mit Mercuriacetat und nachfolgender Hydrierung in  $\alpha$ -Isosparteine übergeht, gemäß Formel IIIa der Wasserstoff an C<sub>6</sub> cis-ständig, der an C<sub>14</sub> trans-ständig zur Methylenbrücke angeordnet.

Die Konfiguration des  $\alpha$ -Isosparteins, von dem sich das  $\alpha$ -Isolupanin und das strukturell dem Anagyrin gleiche Thermopsin ableiten, ist dann gemäß Formel II mit der cis-cis-Stellung, die des dritten Stereoisomeren, das  $\beta$ -Isosparteine genannt wird, nach Formel IV mit der trans-trans-Stellung der H-Atome von C<sub>6</sub> und C<sub>14</sub> gegeben.

<sup>4</sup> *L. Marion* und *N. J. Leonard*, *Canad. J. Chem.* **29**, 355 (1951).

<sup>5</sup> *R. P. Linstead* und *W. E. Doering*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1985 (1942).

<sup>6</sup> *K. Winterfeld* und *C. Rauch*, *Arch. Pharmaz.* **272**, 273 (1934). — *N. J. Leonard* und *R. E. Beyler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1316 (1950).

Eine Überprüfung dieser hypothetischen Vorstellungen konnte allerdings vorerst am Spartein bzw. seinen Derivaten nicht durchgeführt werden; lediglich die Folgerungen bezüglich der Konfiguration des  $\alpha$ -Isosparteins ließen sich experimentell durch Röntgenstrukturanalyse bestätigen<sup>7</sup>. Diese Base besitzt danach die angegebene Konfiguration der

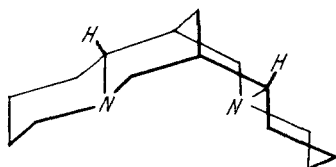
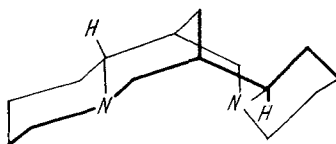
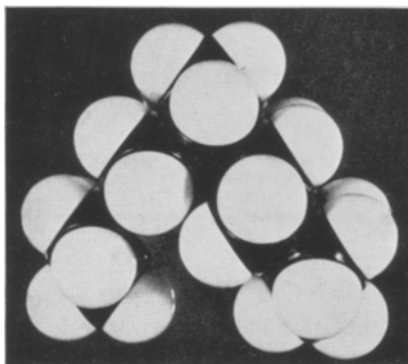
Abb. 1.  $\alpha$ -Isosparteine.

Abb. 2. Sparteine.

beiden H-Atome und besteht aus lauter Sesselformen. Die modellmäßige Konstruktion einer solchen Verbindung besteht praktisch in der Verknüpfung zweier gewöhnlicher trans-Norlupinanringe in 1,3-Stellung und gelingt ohne Schwierigkeiten<sup>8</sup> (Abb. 1 und 3<sup>10</sup>).

Wir haben nun, wie bereits in einer kurzen Mitteilung berichtet wurde<sup>11</sup>, ausgehend von den Ergebnissen, die man bei der Konstellationsanalyse von alicyclischen Verbindungen erhalten hat und die in einzelnen Fällen mit Erfolg auf hydrierte Heterocyklen übertragen wurden, versucht, auch den genauen räumlichen Bau des Sparteins zu ermitteln. Für die Ringe A und B im Spartein darf der gleiche Aufbau wie im  $\alpha$ -Isosparteine angenommen werden, also ein trans-Norlupinanring aus

Abb. 3.  $\alpha$ -Isosparteine.

<sup>7</sup> M. Przybylska und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. 6, 377 (1953).

<sup>8</sup> Theoretisch wäre auch ein Aufbau des Moleküls unter Benutzung von cis-Norlupinan für eine oder beide Molekülhälften denkbar, doch sprechen, abgesehen vom röntgenographischen Befund, energetische — cis-Norlupinan hat eine größere innere, „nichtklassische“ Spannung als trans-Norlupinan — wie vor allem sterische Gründe gegen ein solches Bauprinzip<sup>9</sup>. Die modellmäßige Konstruktion dieser Molekülform ist bei Beibehaltung des Tetraederwinkels völlig unmöglich.

<sup>9</sup> Eine solche Stereoformel für  $\alpha$ -Isosparteine wurde von L. Marion angegeben. Bull. soc. chim. France 1954, 1193.

<sup>10</sup> Stuart-Briegleb-Kalotten.

<sup>11</sup> F. Galinovsky und P. Knoth, Naturwiss. 41, 454 (1954).

Sesselformen. Die Berechtigung zu dieser Annahme ist durch die Tatsache gegeben, daß in der oben erwähnten Überführung von Lupanin über Dehydrolupanin in  $\alpha$ -Isolupanin ein Übergang von der Sparteinreihe in die  $\alpha$ -Isosparteinreihe ohne Veränderung der Ringe A und B möglich ist. Für die Ringe C und D im Spartein ist — wie Modellbetrachtungen deutlich zeigen — ein Aufbau aus einem gewöhnlichen trans-Norlupinanring mit zwei Sesselformen, wie er im  $\alpha$ -Isospartein vorliegt, unmöglich. Zur Methylenbrücke trans-ständiger Methinwasserstoff läßt sich nur mit einem cis-Norlupinanring herstellen, wenn man am Aufbau aus Sesselformen festhält. Dem Spartein muß demnach ein Aufbau aus einem

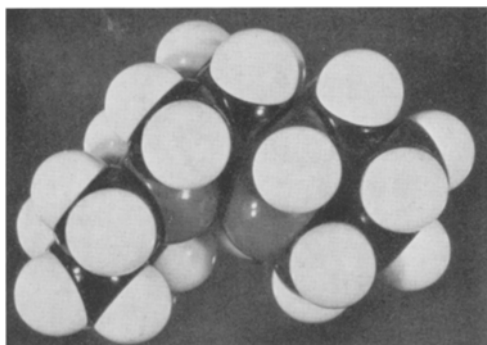


Abb. 4. Spartein.

trans-Norlupinanring für die Ringe A und B und einem cis-Norlupinanring für die Ringe C und D zugesprochen werden (Abb. 2 und 4).

Wie in einer vor kurzem erschienenen Arbeit über die Konfiguration des Lupinins näher ausgeführt wurde<sup>12</sup>, ist beim Norlupinan eine Stereoisomerie noch nicht beobachtet worden und unter normalen Bedingungen liegt wohl die energetisch begünstigte trans-Form, die

sterisch dem trans-Dekalin entspricht, vor<sup>13</sup>.

Der Übergang des cis-Norlupinans in die trans-Form sollte viel leichter erfolgen als der analoge Vorgang beim Dekalin, weil anzunehmen ist, daß der Stickstoff durch die Ebene der benachbarten C-Atome durchschwingen kann. Im komplizierten Gefüge des Sparteinmoleküls hingegen kann das Durchschwingen des N-Atoms nicht mehr glatt erfolgen und so wird die relativ große Stabilität des cis-Norlupinanringes im Spartein-

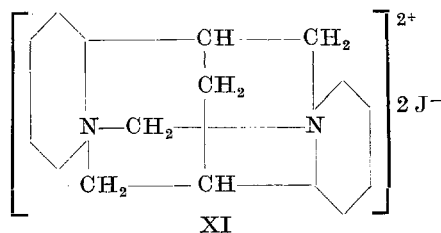
<sup>12</sup> F. Galinovsky und H. Nesvadba, Mh. Chem. 85, 1300 (1954). — Siehe auch R. C. Cookson, Chem. and Ind. 1953, 337.

<sup>13</sup> Bezüglich des Vorkommens eines trans-Norlupinanringes im Lupinin wäre noch zu erwähnen, daß, wie nach neueren Arbeiten über cis-Dekalin und seine Derivate anzunehmen ist<sup>14</sup>, nur er das Auftreten von zwei relativ stabilen Stereoisomeren, Lupinin und epi-Lupinin, erklärt. Läge ein cis-Norlupinan vor, so würde ein axialer Substituent, wie es die Oxymethylgruppe des Lupinins ist, durch Konversion der beiden Ringhälften des cis-Norlupinans in die energetisch begünstigte äquatoriale Stellung umklappen. Dann wäre nur diese eine stabile Verbindung zu erwarten.

<sup>14</sup> Siehe W. Klyne, Progress in Stereochemistry, S. 41. London: Butterworths Scient. Publ. 1954. Dort weitere Literaturangaben.

molekül und damit die des Sparteins selbst verständlich. Immerhin erschien in Analogie zu den Verhältnissen bei den beiden Dekalinen unter Verwendung geeigneter Katalysatoren eine Überführung des cis-Norlupinanringes in die trans-Form, also die Umwandlung des Sparteins in  $\alpha$ -Isosparteine, möglich und untersuchenswert. Bei der Umwandlung des cis-Dekalins in die trans-Verbindung hat sich Aluminiumchlorid als Katalysator gut bewährt<sup>15</sup>. Wir haben Spartein mit AlCl<sub>3</sub> im Stickstoffstrom bei 210 bis 230° erhitzt und konnten tatsächlich in durchschnittlich 20- bis 25%iger Ausbeute  $\alpha$ -Isosparteine erhalten. Diese Isomerisierungsreaktion stellt einen sehr einfachen Weg zur Darstellung von  $\alpha$ -Isosparteine dar<sup>16</sup>.

Die bisherigen Betrachtungen über den Bau des Sparteins waren gemäß den Erfahrungen der Konstellationsanalyse unter der Annahme des ausschließlichen Vorliegens von Sesselformen erfolgt. Modellmäßig ließe sich das Spartein auch aus zwei trans-Norlupinanringen, allerdings unter Benutzung einer Wannenform im Ring C konstruieren. Ein solches Spartein mit Ring C in Wannenform unterscheidet sich, wie man am Modell sieht, durch den weit größeren Abstand der N-Atome und besonders durch die Richtung ihrer vierten potentiellen Bindungen wesentlich von der bisher betrachteten Form mit cis-Norlupinanring und Sesselform. Mit Hilfe der klassischen Methode, durch Ringschlußreaktionen Einblick in die räumlichen Verhältnisse eines Moleküls zu erlangen, ließ sich eine Entscheidung dadurch treffen, daß wir Spartein mit Methyljodid bei 180° umsetzten und dabei eine kristallisierte Additionsverbindung erhielten, der die Formel XI zukommen muß<sup>17</sup>. Die Bildung dieses diquartären Salzes, die mit der Entstehung zweier neuer Sechsringe in Sesselform verbunden ist, entspricht vollkommen der Bildung des Diaza-adamantan-dihydrojodides aus Bispidin und



die die Formel XI zukommen muß<sup>17</sup>. Die Bildung dieses diquartären Salzes, die mit der Entstehung zweier neuer Sechsringe in Sesselform verbunden ist, entspricht vollkommen der Bildung des Diaza-adamantan-dihydrojodides aus Bispidin und

<sup>15</sup> N. Zelinsky und M. Turowa-Pollak, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1292 (1925); 65, 1299 (1932).

<sup>16</sup> Präparativ noch brauchbarer zur Darstellung von  $\alpha$ -Isosparteine aus Spartein ist eine Methode, die vom Spartein-N-oxyd ausgeht. Wir werden demnächst darüber berichten. Siehe auch XIV. Internat. Kongr. für reine und angewandte Chemie, Referentenband, Nr. 229, S. 147. Zürich. 1955.

<sup>17</sup> Es ist von Interesse, daß schon M. Scholtz und P. Pawlicki, Arch. Pharmaz. 242, 513 (1904), aus Spartein und o-Xylylenbromid ein Addukt erhielten, ohne natürlich damals diesen Befund für eine Untersuchung der sterischen Verhältnisse des Sparteins auswerten zu können.

Methylenjodid<sup>18</sup>. Diese Umsetzung von Spartein mit Methylenjodid stellt einen klaren Beweis für das Vorliegen einer Sesselform im Ring C dar und legt den räumlichen Bau des Sparteins eindeutig im Sinne von Abb. 2 bzw. 4 fest. Somit unterscheiden sich Spartein und  $\alpha$ -Isospartein bezüglich ihres räumlichen Baues nur durch die Art der Angliederung

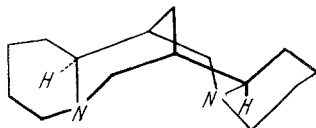


Abb. 5.  $\beta$ -Isospartein.

des Ringes D an den Ring C. Da dieser Unterschied für die Reaktion mit Methylenjodid belanglos ist, sollte  $\alpha$ -Isospartein wie Spartein Ringschluß mit Methylenjodid ergeben. Dies konnte experimentell bestätigt werden.

Die Kalottenmodelle von  $\alpha$ -Isospartein (Abb. 3) und Spartein (Abb. 4) zeigen den symmetrischeren und kugelförmigeren Bau des  $\alpha$ -Isosparteins im Vergleich zum Spartein. Die erhöhte Flüchtigkeit und Kristallisationstendenz des  $\alpha$ -Isosparteins wird so verständlich. Daß diese Verbindung das energieärmere Isomere vorstellt, haben bereits *Winterfeld* und *Rauch*<sup>6</sup> auf Grund der Kristallisationsfähigkeit angenommen. Die Kenntnis des genauen räumlichen Baues dieser beiden Basen läßt diesen Energieunterschied noch besser verstehen.

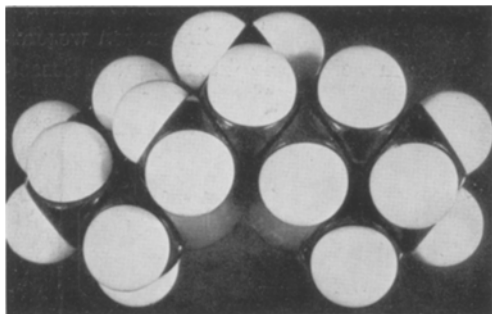


Abb. 6.  $\beta$ -Isospartein.

Was das dritte mögliche Isomere mit Sparteingerüst, das  $\beta$ -Isospartein<sup>19</sup>, betrifft, so muß, da beide H-Atome an C<sub>6</sub> und C<sub>14</sub> in trans-Stellung zur Methylenbrücke stehen,

ein Aufbau aus zwei cis-Norlupinanringen durchwegs mit Sesselformen angenommen werden (Abb. 5). Auch die Konstruktion einer solchen Verbindung aus Atomkalotten begegnet keinerlei Schwierigkeiten

<sup>18</sup> F. Galinovsky und H. Langer, Mh. Chem. 86, 449 (1955). — H. Stetter und H. Henning, Chem. Ber. 88, 789 (1955). Wir erhielten zuerst das Bispidin flüssig, während bei einem weiteren Versuch die Base wie bei Stetter und Henning teilweise kristallisiert anfiel. Über das Pikrat gereinigtes, völlig wasserfreies Bispidin kristallisierte sofort, was mit seinem, dem Bicyclononan entsprechenden Bau in Einklang steht. Die Veröffentlichung dieser Versuche erfolgt demnächst.

<sup>19</sup> Ein Derivat dieser Verbindung ist das von L. Marion, N. J. Leonard und B. P. Moore, Canad. J. Chem. 31, 181 (1953), aufgefundene Lupanolin. Siehe auch P. B. Moore und L. Marion, ibid. 31, 187 (1953).

Anm. bei der Korrektur: Inzwischen ist auch das  $\beta$ -Isospartein selbst in der Natur aufgefunden worden. M. Carmack, B. Douglas, E. W. Martin

(Abb. 6). Die Verbindung besitzt wie das  $\alpha$ -Isosparteïn eine zwei-zählige Symmetrieachse, ist also symmetrischer gebaut als das Sparteïn und hat infolge des Vorliegens von zwei cis-Norlupinanringen die größte nichtklassische Spannung von allen Isomeren des Sparteïns.

Die gemäß Abb. 2 ermittelte Konfiguration des Sparteïns läßt nunmehr zahlreiche Eigenschaften dieser Base und ihrer Derivate verstehen, deren Erklärung bisher Schwierigkeiten bereitet hat. Der geringe Abstand zwischen den N-Atomen macht die schwierige Bildung von Dijodalkylaten verständlich trotz leicht-

ter Bildung isomerer Monojodalkylate<sup>17</sup>. Am Kalottenmodell erkennt man deutlich, daß es zur Bildung von Dijodalkylaten stärkerer Deformation bedarf, während die beiden Monojodalkylate glatt konstruierbar sind. *Moureu* und *Valeur* haben seinerzeit festgestellt<sup>20</sup>, daß die Jodhydrate der isomeren Sparteïnmono-

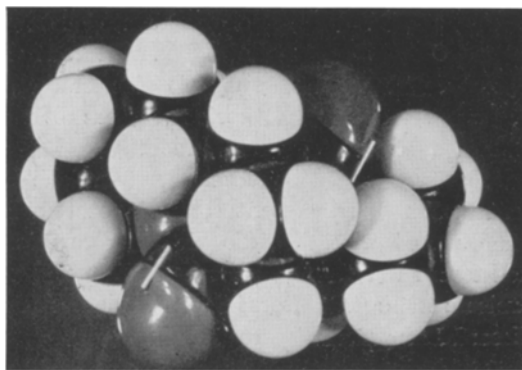


Abb. 7. 8,16-Dioxosparteïn.

jodmethylate beim Erhitzen unter Abspaltung von Jodmethyl das gleiche Sparteïnmono-

jodhydrat liefern. Heute läßt sich das Verhalten dieser Verbindungen leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß bei Sparteïnmono-

jodhydrat zufolge der Nähe der beiden N-Atome ein Protonenübergang von einem N-Atom zum anderen über eine Wasserstoffbrücke erfolgen kann.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Sparteïns ist die leichte Oxydierbarkeit zum Oxosparteïn. Es wird dabei nur die CH<sub>2</sub>-Gruppe C<sub>8</sub> oxydiert, die von allen vier neben den beiden N-Atomen stehenden CH<sub>2</sub>-Gruppen durch die räumliche Nähe der H-Atome gerade an dieser Stelle des Moleküls und ihre damit verbundene gegenseitige Beeinflussung sterisch am meisten behindert erscheint<sup>21</sup>.

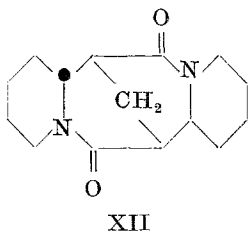
und *H. Suss*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4435 (1955), konnten aus *Lupinus sericeus Pursh* eine kristallisierte Base namens Spartalupin isolieren und analytisch und synthetisch beweisen, daß es sich um  $\beta$ -Isosparteïn handelt.

<sup>20</sup> *Ch. Moureu* und *A. Valeur*, *C. r. acad. sci.*, Paris **140**, 1645 (1905).

<sup>21</sup> Anm. bei der Korrektur: In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von *J. Schreiber* und *A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1529 (1955), wird bei Chromsäurereoxydationen gesättigter sekundärer Alkohole der Steroidreihe gezeigt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxydation um so rascher verläuft, je größer der damit verbundene Abbau der nichtklassischen Spannung im Molekül ist. Auch für die leichte Oxydier-



Schließlich soll noch an Hand des Kalottenmodells von 8,16-Dioxosparteine<sup>22</sup> (Formel XII, Abb. 7) versucht werden, die Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Lactamgruppen und damit auch die auffälligen Unterschiede im reaktiven Verhalten von Aphyllin (V) und Oxosparteine (VI) zu erklären. An dem Kalottenmodell (Abb. 7) erkennt man deutlich, daß aus sterischen Gründen der Zutritt eines Protons an die Lactamgruppe im Ring B ungleich leichter erfolgen kann als an die stärker abgeschirmte Lactamgruppe im Ring C. So wird also die leichtere Hydrolysierbarkeit und Hydrierbarkeit der ersteren, die dem Aphyllin entspricht, gegenüber der zweiten, die dem Oxosparteine entspricht, verständlich.



Der hier angegebene genaue räumliche Bau der drei Stereoisomeren mit Sparteingerüst steht somit in bestem Einklang mit den bisher erhaltenen Ergebnissen, die die Konfiguration dieser Alkaloide und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften betreffen, und den teilweise auffälligen Unterschieden in den reaktiven Eigenschaften mancher ihrer Derivate.

### Experimenteller Teil.

#### Umlagerung von Sparteine in $\alpha$ -Isosparteine.

1,36 g (—)-Sparteine wurden in einem Einkugelrohr, das im oberen Teil einen seitlichen, mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr versehenen Ansatz hatte, mit 0,86 g frisch sublimiertem  $\text{AlCl}_3$  9 Stdn. im Stickstoffstrom auf 210 bis 230° (Metallbad) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der bräunlich gefärbte, feste Rückstand vorsichtig mit verd. Salzsäure zersetzt, die wäbr.-salzsaure Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Aus der Ätherlösung wurden 0,76 g eines farblosen, bei 120° Luftbadtemp. und 0,02 Torr destillierenden Öles erhalten, während 0,42 g eines nicht destillablen Rückstandes hinterblieben. Beim Versetzen des Destillats mit wasserhaltigem Aceton trat Kristallisation ein. Dieses Kristallinat, das Hydrat des  $\alpha$ -Isosparteins, wurde aus wäbr. Aceton umgelöst. Schmp. 104 bis 105°. Der Schmp. der wasserfreien Base, der aus der Literatur nicht eindeutig ersichtlich war, wurde durch Destillation des reinen Produktes im Vak. in eine Schmelzpunktskapillare, Abschmelzen im Vak. und nachfolgende Schmp.-Bestimmung ermittelt. Er lag bei 60,5°. Die Ausbeute an reinem  $\alpha$ -Isosparteine betrug 0,30 g, das sind 22,1% d. Th. Aus der Drehung des Destillats ( $[\alpha]_D^{20} = -32,6^\circ$ ) errechnet: 25%, bezogen auf die eingesetzte Sparteine menge.

*Dipikrat:* Es wurde in alkohol. Lösung hergestellt und schmolz bei 221° u. Zers.

barkeit des Sparteins zum Oxosparteine scheint die Verringerung der nicht-klassischen Spannung ausschlaggebend zu sein.

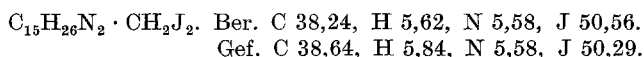
<sup>22</sup> F. Galinovsky und G. Kainz, Mh. Chem. 77, 137 (1937).

Die Identität der durch Umlagerung erhaltenen Verbindung mit  $\alpha$ -Isosparteïn wurde durch Mischschmp. des Hydrats, des wasserfreien Produktes und des Dipikrates erwiesen. Das zum Vergleich benötigte  $\alpha$ -Isosparteïn war nach *Leonard* und *Beyler*<sup>6</sup> hergestellt worden.

Die Umlagerung in die  $\alpha$ -Isosparteïnreihe gelang nicht bei den sauerstoffhaltigen Derivaten Oxosparteïn und Lupanin unter völlig analogen Bedingungen wie bei der eben beschriebenen Umlagerung, auch nicht bei Anwendung eines größeren Überschusses an AlCl<sub>3</sub>.

#### Umsetzung von Sparteïn mit Methylenjodid.

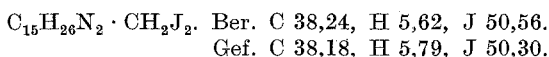
2,2 g Sparteïn wurden mit 9 g destilliertem Methylenjodid in N<sub>2</sub>-Atmosphäre 8 Stdn. im Bombenrohr auf 170 bis 180° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der rotbraungefärbte, stark verharzte Rohrinhalt mit Chloroform und anschließend mit warmem Wasser extrahiert. Die Chloroformschicht wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäbr. Extrakte vereinigt, filtriert und im Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte beim Versetzen mit Alkohol. Das Kristallisat (0,48 g) wurde durch Auskochen mit absol. Alkohol und Umlösen aus 90%igem, wäbr. Alkohol gereinigt. Große Nadeln vom Schmp. 345° korr. (*Kofler*).



Die Jodbestimmung wurde durch Titration mit AgNO<sub>3</sub> nach *Fajans* durchgeführt.

#### Umsetzung von $\alpha$ -Isosparteïn mit Methylenjodid.

0,68 g wasserfreies  $\alpha$ -Isosparteïn wurden mit 3 g Methylenjodid in N<sub>2</sub>-Atmosphäre 6 Stdn. im Rohr auf 180° erhitzt. Die Aufarbeitung des dunkelbraunen Reaktionsproduktes geschah in der für die Umsetzung des Sparteïns mit Methylenjodid beschriebenen Weise. Es hinterblieb nach dem Abdampfen des Wassers im Vak. ein Kristallisationstendenz zeigender Rückstand, der, aus wäbr. Alkohol umgelöst, schließlich 0,2 g an reinem Produkt vom Schmp. 351° korr. (*Kofler*) lieferte. Das Gemisch mit dem Addukt des Sparteïns zeigte eine Schmelzpunktsdepression von 20°.



Die Jodbestimmung wurde wie oben durchgeführt.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Instituts ausgeführt.