

# Über die Konfiguration und Konstellation des Aphyllinalkohols und der Oxosparteinalkohole\*

Von

F. Galinovsky †, J. Derkosch, H. Nesvadba, P. Meindl und Kh. Orgler

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Juli 1957)

Durch Aufspaltung der Lactamgruppe im Aphyllin und Oxosparteïn wird ein zweifach substituierter Chinolizidinring freigelegt, wobei es sich im Falle des Aphyllins primär um ein cis-Chinolizidin, im Falle des Oxosparteïns um ein trans-Chinolizidin handelt. Durch Reduktion der Ester der bei der Aufspaltung gebildeten Säuren mit  $\text{LiAlH}_4$  werden die Aminoalkohole erhalten, beim Aphyllin der einheitlich kristallisierte Aphyllinalkohol, beim Oxosparteïn der kristalline Oxosparteïnalkohol und als Hauptprodukt der flüssige Isooxosparteïnalkohol. Die chemischen Eigenschaften und das IR-Spektrum dieser Verbindungen zeigen, daß sowohl im Aphyllin- wie im Oxosparteïnalkohol die beiden ursprünglich axialen Substituenten in äquatorialer Stellung vorliegen. Beim Oxosparteïnalkohol kann das nur damit erklärt werden, daß der trans-Chinolizidinring in einen cis-Chinolizidinring übergegangen ist. Der flüssige Isooxosparteïnalkohol schließlich enthält die beiden Substituenten nicht mehr in cis-, sondern in trans-Stellung. Es ist also wahrscheinlich schon bei der Aufspaltung der Lactamgruppe des Oxosparteïns mit Salzsäure eine Umlagerung der Carboxylgruppe eingetreten.

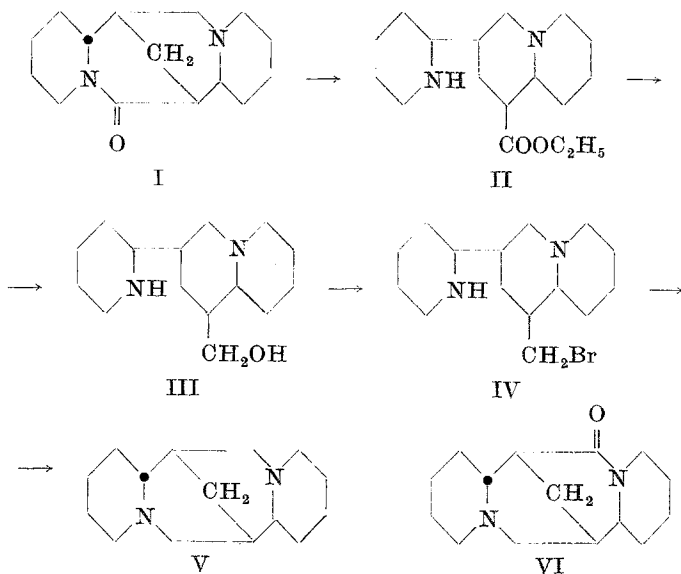
Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde<sup>1</sup>, ist im Ringsystem des Sparteïns ein trans-Chinolizidinring<sup>2</sup> mit einem cis-Chinolizidin verknüpft. Das

\* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag mit den besten Wünschen gewidmet.

<sup>1</sup> F. Galinovsky, P. Knoth und W. Fischer, Mh. Chem. 86, 1014 (1955); dort weitere Literaturangaben.

<sup>2</sup> Andere Namen für dieses Ringsystem sind Norlupinan und Octahydro-pyridocolin. Da jetzt von den meisten Autoren der Name Chinolizidin bevorzugt wird, soll er auch in dieser Arbeit und später gebraucht werden.

cis-Chinolizidin ist in dieser Form stabil, da auch ein Durchschwingen des Stickstoffatoms des cis-Ringes, sofern es möglich ist, nicht, wie man am Modell<sup>3</sup> sehen kann, zur Umlagerung in den trans-Ring (mit zwei Sesselformen) und damit zum  $\alpha$ -Isosparteins führen würde. Es war nun von Interesse, Derivate des Sparteins zu untersuchen, die primär einen freigelegten cis-Chinolizidinring enthalten. Die durch Aufspaltung des Aphyllins (I) entstehende Aphyllinsäure, besonders aber der durch Reduktion ihres Esters (II) mit  $\text{LiAlH}_4$  gebildete Aphyllinalkohol (III), der schon früher beschrieben wurde<sup>4</sup>, boten sich als leicht zugängliche Verbindungen für eine solche Untersuchung an.

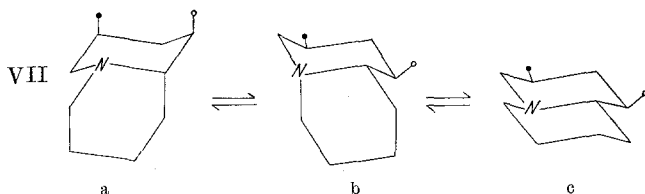


Bei der wie früher erfolgten Darstellung des Aphyllinalkohols wurde dieser wieder kristallisiert und einheitlich in sehr guter Ausbeute erhalten, ein zweiter Aminoalkohol konnte nicht nachgewiesen werden. Die beiden Substituenten, Hydroxylmethylgruppe und  $\alpha$ -Piperidylrest, befinden sich im Aphyllinalkohol nach wie vor in cis-Stellung, wie die Überführung in Spartein zeigte. Zu diesem Zweck wurde die OH-Gruppe durch Erhitzen mit Bromwasserstoff im Bombenrohr durch Brom er-

<sup>3</sup> Wir verwenden neben den *Stuart-Briegleb*-Kalotten Drahtmodelle aus verzinktem Eisendraht nach *H. Bretschneider*, Innsbruck, die durch Drahtspiralen aus dem gleichen Material miteinander verbunden sind und insofern den natürlichen Verhältnissen entsprechen, als sich Konversionen, die mit geringem Energieaufwand ablaufen, wohl, Umlagerungen, bei denen ein größerer Energieaufwand notwendig ist, aber nicht mehr durchführen lassen.

<sup>4</sup> *F. Galinovsky* und *E. Jarisch*, Mh. Chem. 84, 199 (1953).

setzt; das Bromderivat IV konnte aus der alkalischen Lösung isoliert werden. Erst bei Wasserbadtemperatur trat Ringschluß ein und es wurde reines Spartein erhalten. Für die Frage der Konstellation waren besonders aufschlußreich die IR-Spektren des Aphyllinalkohols und seines N-Acetylderivates (Schmp. 161°) im Bereich zwischen 3000 bis 4000 K. Der Aphyllinalkohol zeigt im festen Zustand eine mittelstarke breite Bande bei 3200 K und eine scharfe, der NH-Gruppe entsprechende Bande bei 3325 K (Abb. 1). Die Verschiebung der OH-Frequenz kann zwanglos mit einer intermolekularen Assoziation erklärt werden. In Chloroformlösung dagegen liegt eine schwache, stark verbreiterte Bande bei 3220 K, über die hier noch keine nähere Aussage gemacht werden soll, und eine scharfe Bande bei 3650 K vor, die einer „freien“ OH-Gruppe zuzuordnen ist. Diese Zuordnung wird durch das IR-Spektrum des N-Acetylaphyllinalkohols gestützt. Dieses zeigt in Lösung nur mehr die OH-Frequenz bei 3660 K. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffatom des Chinolizidinringes, wie sie im Lupinin gefunden wurde<sup>5</sup>, wo die Hydroxymethylgruppe und die vierte potentielle Bindung des N-Atoms sich in cis-Stellung befinden, liegt nicht vor. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß im Aphyllinalkohol beide Substituenten nicht mehr in axialer Stellung,



wie es in „statu nascendi“ der Fall ist (VII a), sondern in äquatorialer Stellung vorliegen. Es sind dann folgende Konstellationen<sup>6</sup> möglich: Die Konstellation VII b, die einen cis-Chinolizidinring aufweist und aus VII a durch Konversion beider Ringhälften hervorgegangen ist, ein Umklappen in die energetisch begünstigte Konstellation, wie es auch von Derivaten des cis-Dekalins bekannt ist<sup>7</sup>. Dann VII c mit einem trans-

<sup>5</sup> A. F. Thomas, H. J. Vipond und L. Marion, *Canad. J. Chem.* **33**, 1290 (1955); siehe auch F. Galinovsky und H. Nesvadba, *Mh. Chem.* **85**, 1300 (1954).

<sup>6</sup> Die hier und später angegebenen perspektivischen Formeln des Aphyllinalkohols und der Oxosparteinalkohole stellen *einen* Antipoden dar. Ihre absolute Konfiguration ist wie die der C<sub>15</sub>-Lupinenalkaloide noch nicht bekannt. Es kommen bekanntlich beide Sparteinantipoden in der Natur vor. Das Aphyllin leitet sich vom (+)-Spartein ab.

<sup>7</sup> Siehe W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, S. 41. London: Butterworths Scient. Publ. 1954.

Ring, der durch Durchschwingen des Stickstoffs aus VII a und b entstehen kann. Zwischen den Konstellationen b und c kann nicht ohne weiteres mit Sicherheit entschieden werden. Wahrscheinlicher ist nach allen bisherigen Erfahrungen jedenfalls die Konstellation c, da sie die geringere nichtklassische Spannung aufweist. Auch die chemischen Befunde stimmen mit der äquatorialen Stellung der Substituenten überein. Das Spartein bildet sich aus dem Bromid IV nicht so spontan, wie es bei derartigen unter HBr-Abspaltung verlaufenden Reaktionen der Fall ist, wenn die ringschließenden Teile des Moleküls von Anfang an in geometrisch günstiger Lage zueinander stehen. Auf die Tatsache, daß auch die Aphyllinsäure erst bei höherer Temperatur und weit langsamer den Ringschluß gibt, als bei analogen Reaktionen beobachtet wurde, haben *Bohlmann* und Mitarb. vor kurzem hingewiesen<sup>8</sup>. Sie machten bei der Synthese des d,l-Aphyllinalkohols und des Aphyllins die Annahme, daß ersterer in der Konstellation entsprechend VII c vorliegt und erst beim Ringschluß Umklappen in die energetisch ungünstigere Konstellation a erfolgt.

Es wurde nun auch das Oxospartein (VI) mit Salzsäure hydrolytisch aufgespalten, die Aminosäure verestert und der Ester mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Die durch Aufspaltung des Oxosparteins entstandenen Verbindungen sind strukturell den analogen Derivaten des Aphyllins gleich, enthalten aber, zumindest in „statu nascendi“, entsprechend dem räumlichen Bau des Sparteins<sup>1</sup> einen trans-Chinolidinring. Es ist zu bemerken, daß die hydrolytische Spaltung des Oxosparteins weit energischere Bedingungen erfordert als die des Aphyllins. Das kann, wie früher schon beim Dioxospartein ausgeführt wurde<sup>1</sup>, mit der im Vergleich zu der CO-Gruppe des Aphyllins viel stärkeren Abschirmung der Lactamgruppe des Oxosparteins durch die Wasserstoffatome der benachbarten  $\text{CH}_2$ - und CH-Gruppen erklärt werden. Es wurden nun bei der Reduktion des Oxosparteinsäureesters zwei Aminoalkohole erhalten und es ist anzunehmen, daß schon bei der Aufspaltung zur Oxosparteinsäure die Carboxylgruppe teilweise eine Umlagerung erleidet, welche der der Lupininsäure in die epi-Lupininsäure<sup>9</sup> analog ist. Durch Umlösen konnte aus dem Gemisch der Aminoalkohole ein kristallisierter Oxosparteinalkohol vom Schmp.  $164^\circ$  und als Hauptprodukt der flüssige Isooxosparteinalkohol über das bei  $212^\circ$  schmelzende Pikrat rein erhalten werden. Bei der Untersuchung der Konfiguration und Konstellation der beiden Aminoalkohole ergab sich folgendes: Im kristallisierten Oxosparteinalkohol stehen die beiden Substituenten in cis-Stellung, wie die in gleicher Weise wie beim Aphyllinalkohol über das Bromid durchgeführte

<sup>8</sup> *F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H.-G. Hanke und E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 (1957).*

<sup>9</sup> *C. Schöpf und W. Braun, Ann. Chem. 465, 138 (1928).*

und wieder erst bei Wasserbadtemperatur verlaufende Überführung in Spartein zeigte. Daneben wurde in geringer Menge eine zweite, mit Spartein im Vak. destillierbare Base erhalten, deren Untersuchung noch

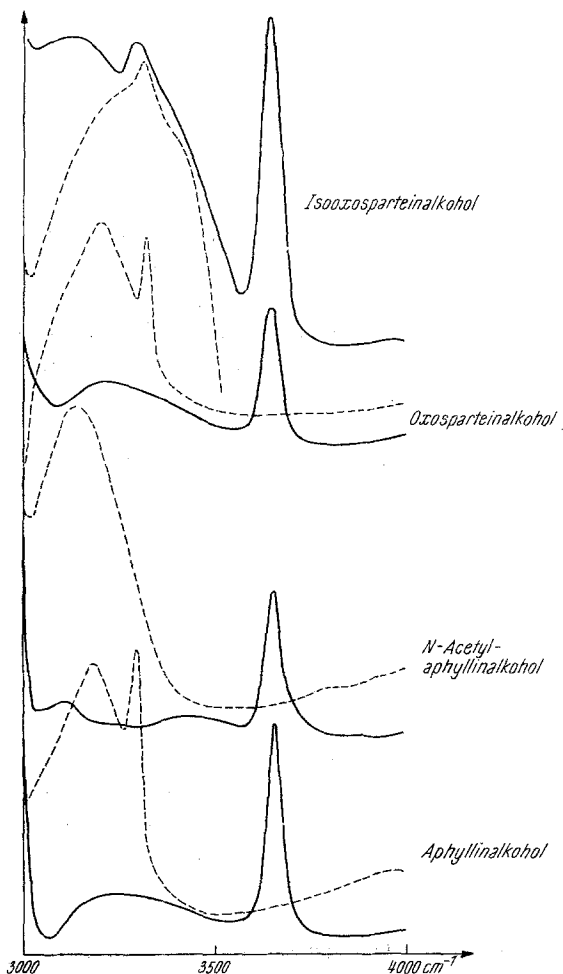
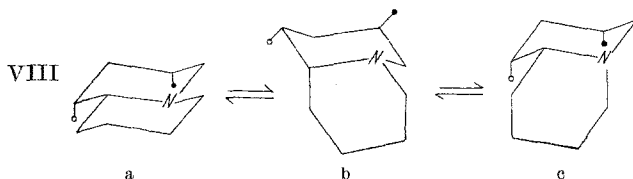


Abb. 1

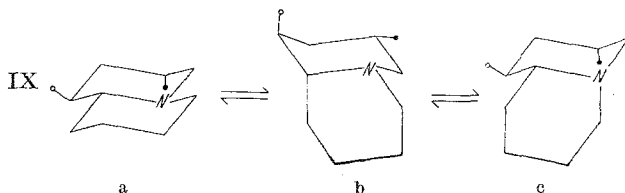
im Gange ist. Das IR-Spektrum des Oxosparteinalkohols (Abb. 1) erwies sich nun im untersuchten Bereich fast völlig gleich dem des Aphyllinalkohols. Eine intramolekulare H-Brücke, wie sie bei Konstellation VIII a möglich ist, liegt also nicht vor und es kann angenommen werden, daß wie im Aphyllinalkohol beide Substituenten äquatorial gebunden sind. Das entspricht der Konstellation b, der einzigen unter den drei möglichen

Konstellationen (VIII a bis c) mit äquatorialen Substituenten<sup>10</sup>. Sie enthält bemerkenswerterweise einen cis-Chinolizidinring, der beim Durchschwingen des Stickstoffs aus dem trans-Ring entsteht, wobei



die Substituenten in die energetisch günstigere äquatoriale Lage umklappen. Beim Ringschluß zum Spartein geht b wieder in a über.

Im Isooxosparteinalkohol stehen die beiden Substituenten entsprechend der vor sich gegangenen, vorhin erörterten Umlagerung in trans-Stellung. Eine Überführung in Spartein war erwartungsgemäß daher nicht möglich, es entstanden bei dem wieder über das Bromid durchgeführten Ringschlußversuch nur höhermolekulare Produkte. Von den möglichen Konstellationen IX a bis c kommt nur a in Betracht.



Die Konstellation b fällt weg, weil das IR-Spektrum (Abb. 1) keine intramolekulare H-Brücke anzeigt, c schließlich enthält beide Substituenten in gleicher Stellung wie a, ist aber als cis-Chinolizidin energiereicher als dieses. Es liegt also im Isooxosparteinalkohol entsprechend den Ringen A und B des Sparteins ein trans-Chinolizidinring mit der Hydroxymethylgruppe in äquatorialer Stellung vor, was auf die erwähnte Umlagerung der Carboxylgruppe bei der Hydrolyse des Oxosparteins zurückzuführen ist. Durch diese Ergebnisse erscheinen die Konfiguration und Konstellation beider Oxosparteinalkohole geklärt.

## Experimenteller Teil

### Aphyllinalkohol

Die Darstellung des Aphyllinalkohols aus dem Aphyllinsäureester sei nochmals beschrieben, da bei Verwendung größerer Mengen etwas bessere Ausbeuten als früher<sup>4</sup> erzielt wurden. 2,08 g Aphyllinsäureäthylesterhydrat<sup>11</sup>

<sup>10</sup> Siehe auch *Bohlmann* und Mitarb., loc. cit.

<sup>11</sup> *E. Späth, F. Galinovsky und M. Mayer, Ber. dtsh. chem. Ges. 75. 805 (1942).*

(Schmp. 76°) wurden im Hochvak. destilliert und ergaben 1,96 g wasserfreien Aphyllinsäureester (II). Dieser wurde in 100 ml absol. Äther gelöst und langsam zu einer Lösung von 1 g LiAlH<sub>4</sub> in 80 ml absol. Äther zutropfen gelassen. Nun wurde 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt, anschließend mit wenig Wasser und konz. KOH zersetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 1,76 g roher Aphyllinalkohol (III) zurück. Weitere 0,11 g konnten noch mit Äther durch Dauereextraktion gewonnen werden. Der Aminoalkohol wurde aus Aceton-Äther umgelöst. 1,30 g vom Schmp. 153 bis 154° und 0,15 g vom Schmp. 147 bis 148° (insgesamt 86% d. Th.) wurden erhalten. Der Rest konnte auch nach Hochvak.-Destillation nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden.

*Drehung:*  $[\alpha]_D^{18} = +17,7^\circ$  (absol. Äthylalkohol,  $c = 9,58$ , 0,5-dm-Rohr:  $\alpha_D = +0,85$ ).

*N-Acetylaphyllinalkohol:* 0,70 g Aphyllinalkohol wurden mit 2 ml frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt (schwache Erwärmung) und 8 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand zur partiellen Verseifung des teilweise entstandenen O,N-Diacetylaphyllinalkohols 2 Stdn. mit 12 ml 2 n alkohol. KOH am Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Alkohol im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. 0,73 g kristallines Rohprodukt. Umgelöst aus Aceton-Äther: 0,64 g vom Schmp. 160 bis 161°.

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 69,54, H 10,27, N 9,52.

Gef. C 69,34, H 10,23, N 9,74.

*Drehung:*  $[\alpha]_D^{18} = -28,92^\circ$  (absol. Äthylalkohol,  $c = 6,53$ , 0,5-dm-Rohr:  $\alpha_D = -0,94^\circ$ ).

*N-Äthylaphyllinalkohol:* 0,33 g LiAlH<sub>4</sub> wurden in 75 ml absol. Äther gelöst und während 1½ Stdn. die Lösung von 0,64 g N-Acetylaphyllinalkohol in 350 ml absol. Äther zutropfen gelassen. Dann wurde 7 Stdn. am Rückfluß gekocht und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein farbloses zähes Öl zurück, das zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aus Aceton-Äther: 0,40 g (66% d. Th.) vom Schmp. 108 bis 109°.

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 72,80, H 11,50, N 9,99.

Gef. C 72,69, H 11,67, N 10,07.

*Drehung:*  $[\alpha]_D^{18} = -34,5^\circ$  (absol. Äthylalkohol,  $c = 10,2$ , 0,5-dm-Rohr:  $\alpha_D = -1,76^\circ$ ).

#### Bromierung des Aphyllinalkohols und Ringschluß

*Bromierung:* 0,5 g Aphyllinalkohol wurden in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst und bei 0° HBr-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Bombenrohr wurde dann abgeschmolzen und 15 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Inhalt wurde nun im Vak. eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. 0,70 g Rohprodukt, das aus absol. Äthanol umgelöst wurde. Der Schmp. des Dihydrobromides lag bei 261 bis 262° (Kofler).

C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 37,76, H 6,13, N 5,87.

Gef. C 38,04, H 6,03, N 5,80.

*Ringschluß:* 0,40 g Hydrobromid wurden in wenig Wasser gelöst, mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung versetzt und mehrmals rasch ausgeäthert. Der Äther wurde bei 10° im Vak. abgedampft. Es blieb ein farbloses Kristallisat zurück, das das Bromderivat des Aphyllalkohols darstellte und noch in organischen Lösungsmitteln, nicht aber in Wasser löslich war. Es schmolz bei ungefähr 55° (Ringschluß), die Schmelze begann bei zirka 80° wieder zu kristallisieren. Beim Abdampfen des Äthers am Wasserbad, ebenso beim Erhitzen des Bromproduktes am Wasserbad trat Ringschluß ein und es wurde das bei 250 bis 251° (Vak.-Röhrchen) schmelzende Sparteinmonohydromid erhalten. Daraus wurde in üblicher Weise das Spartein rein erhalten und durch das bei 208° schmelzende Dipikrat identifiziert. Keine Depression mit (+)-Sparteindipikrat.

#### Aufspaltung des Oxosparteins und Reduktion des Oxosparteinsäureesters

*Oxosparteinsäureäthylester:* 3,4 g Oxospartein (Schmp. 86°) wurden in 30 ml konz. Salzsäure gelöst und im Bombenrohr 30 Stdn. auf 170 bis 180° erhitzt. Der bräunlich gefärbte Inhalt wurde nun mit Wasser herausgespült und am Wasserbad, zum Schluß im Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und das nicht aufgespaltene Oxospartein mit Äther erschöpfend extrahiert. Die mit Salzsäure eben angesäuerte Extraktionslösung wurde wieder im Vak. zur Trockene verdampft, der Salzurückstand dreimal mit je 80 ml heißem absol. Äthanol digeriert und abfiltriert. Nach dem Eindampfen der alkohol. Lösung blieben 3,9 g Oxosparteinsäurehydrochlorid zurück, die sofort verestert wurden. Dazu wurde das völlig trockene Hydrochlorid in 20 ml absol. Äthanol gelöst und in üblicher Weise durch Einleiten von HCl am Wasserbad verestert. Die Lösung wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äther überschichtet, mit 25 ml gesättigter Kaliumcarbonatlösung alkalisch gemacht und mehrmals mit genügend Äther ausgeschüttelt. Als Ätherrückstand wurden 3,15 g eines schwach gefärbten Öles erhalten, das bei 0,02 Torr bei 135 bis 140° (Luftbad) überging. Ausbeute 3,0 g, das sind 80% d. Th., bezogen auf Oxospartein. Der Ester erwies sich beim Versuch der Darstellung von Derivaten als offensichtlich nicht einheitlich (ein kristallis. Pikrat vom Zersp. 278 bis 280°, das richtige Analysenwerte gab, konnte aber erhalten werden). Es wurde auf eine Trennung verzichtet und das Estergemisch reduziert.

*Reduktion:* 2,85 g Ester, in 100 ml absol. Äther gelöst, wurden langsam zu einer Lösung von 2 g  $\text{LiAlH}_4$  in 150 ml absol. Äther zugetropft und noch 7 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Nun wurde mit wenig Wasser zersetzt, bis sich der Niederschlag zusammenballte, die Ätherlösung abgegossen und noch mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand betrug 2,70 g und kristallisierte teilweise. Bei der Destillation bei 0,02 Torr gingen bei 110 bis 120° ein Vorlauf und bei 130 bis 140° Luftbadtemperatur das Gemisch der beiden Aminoalkohole (0,24 g) über. Es hatte, wie die Drehung zeigte, bei verschiedenen Darstellungen eine etwas variable Zusammensetzung und bestand im Durchschnitt aus 30 bis 40% Oxosparteinalkohol und 60 bis 70% Isooxosparteinalkohol.

#### Oxosparteinalkohol

Durch Lösen von 2,4 g Aminoalkoholgemisch in Aceton und Versetzen mit Äther wurden in langsamer Kristallisation 0,9 g unreiner Oxosparteinal-



alkohol erhalten, der nach mehrmaligem weiterem Umlösen aus Aceton bei 163 bis 164° schmolz.

$C_{15}H_{28}ON_2$ . Ber. C 71,38, H 11,18. Gef. C 71,09, H 11,05.

Drehung:  $[\alpha]_D^{18} = -7,46^\circ$  (absol. Äthylalkohol,  $c = 5,90$ , 0,5-dm-Rohr:  $\alpha_D = -0,22^\circ$ ).

*Bromierung und Ringschluß:* 0,1 g reiner Oxosparteinalkohol wurden mit 4 ml bei 0° gesättigter wäbr. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 12 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann im Vak. eingedampft, der Rückstand über KOH vom restlichen HBr befreit, mit gesättigter  $K_2CO_3$ -Lösung versetzt und mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit  $K_2CO_3$  getrocknet und hinterließ nach dem Abdampfen bei tiefer Temp. im Vak. ein teilweise kristallisiertes Bromprodukt, das sich noch in Äther löste, beim Erhitzen am Wasserbad (10 Min.) aber in kristallisiertes, in Äther unlösliches Hydrobromid umwandelte. Die daraus in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base war zum geringen Teil fest. Dieser in Äther schwerlösliche Anteil ging beim Versuch der Destillation im Hochvak. bis 200° nicht über und stellte allem Anschein nach ein durch intermolekulare Reaktion entstandenes höhermolekulares Produkt dar. Der in Äther leichtlösliche Basenanteil (0,06 g) destillierte bei 0,04 Torr bei 100 bis 130° (Luftbad). Da sich bei der Pikratfällung zeigte, daß die Base nicht einheitlich war, wurde das Gemisch papierchromatographisch nach der früher beschriebenen Rundfiltermethode<sup>12</sup> getrennt und eindeutig Spartein neben geringen Mengen einer zweiten Base nachgewiesen.

#### Isooxosparteinalkohol

Die Mutterlaugen vom Oxosparteinalkohol wurden vereinigt und die Isoverbindung daraus über das Dipikrat abgetrennt. Ein Versuch zur Trennung der beiden Alkohole durch Chromatographie an neutralem  $Al_2O_3$  scheiterte, was damit zu erklären ist, daß sich in beiden Verbindungen die Hydroxymethylgruppe in äquatorialer Stellung befindet. Die Base wurde in alkohol. Lösung mit der berechneten Menge Pikrinsäure gefällt und das nach einiger Zeit auskristallisierende Dipikrat mehrmals aus Aceton umgelöst. Schmp. 212 bis 213° u. Zers.

$C_{15}H_{28}ON_2 \cdot 2 C_6H_3O_7N_3$ . Ber. C 45,63, H 4,82, Ber. N 15,77.  
Gef. C 45,42, H 4,83, Gef. N 15,50.

Das Pikrat wurde mit Salzsäure verrieben, die Pikrinsäure mit Äther extrahiert und aus der stark alkalischen Lösung dann der Isooxosparteinalkohol mit Äther erschöpfend ausgezogen. Er stellte eine viskose, farblose Flüssigkeit dar, die im Kugelrohr bei 0,02 Torr und 130 bis 140° destillierte.

Drehung:  $[\alpha]_D^{18} = +20,6^\circ$  (absol. Äthylalkohol,  $c = 3,88$ , 0,5-dm-Rohr:  $\alpha_D = +0,40^\circ$ ).

*Bromierung und Ringschlußversuch:* 0,12 g Isooxosparteinalkohol wurden mit 4 ml bei 0° gesättigter HBr im Rohr 12 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann im Vak. eingedampft und der Rückstand im Exsikkator über KOH getrocknet. Die schwach bräunlich gefärbte,

<sup>12</sup> M. Wiewiorowski, F. Galinovsky und M. D. Bratek, Mh. Chem. 88, 663 (1957); dort weitere Literaturangaben.

kristallisierte Verbindung wurde aus absol. Äthylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst. 0,16 g Bromid-hydrobromid vom Schmp. 174 bis 176°.

$C_{15}H_{29}N_2Br_3$  Ber. C 37,76, H 6,13, Br 50,24.  
Gef. C 37,99, H 6,29, Br 50,40.

Das Hydrobromid wurde in wenig Wasser gelöst, mit konz.  $K_2CO_3$ -Lösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Auch nach dem Abdampfen des Äthers am Wasserbad war der Rückstand zum größten Teil noch in Äther löslich. Nach 1stünd. Erhitzen am Wasserbad wurde alkalisch gemacht und mit Äther und Chloroform ausgezogen. Die Rückstände nach dem Abdampfen der Lösungsmittel gingen bei der Destillation im Hochvak. nur zum geringen Teil unter 200° über, der Hauptteil blieb als glasige Masse zurück. Spartein wurde nicht erhalten.

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer 21 mit NaCl-Optik ausgeführt.

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