

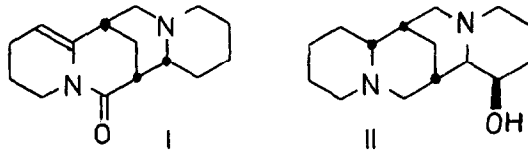
SYNTHESE DES MONSPESSULANINS (1)

F. Bohlmann und D. Schumann

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg

(Received 26 May 1965)

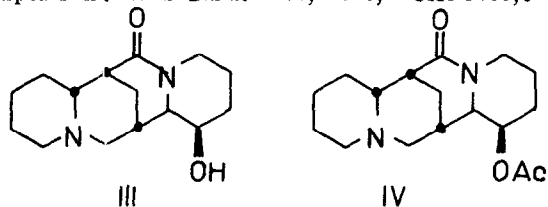
Monspessulanin wurde erstmals aus *Cytisus monspessulanus* L. isoliert (2), dessen Struktur vor kurzem von E. P. White geklärt wurde (3). Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab (+) α -Isosparteïn. Die katalytische Hydrierung lieferte (+)11-epi-Aphyllin. Diese Experimente und die spektralen Daten führten zur Struktur I für das Monspessulanin.



Möglicherweise bildet sich das Monspessulanin biogenetisch aus dem Retamin (II), dessen Struktur kürzlich durch Synthese und Reaktionen sichergestellt wurde (4). Experimentell lässt sich diese Umwandlung auf folgendem Wege verwirklichen.

Analog zur Oxydation von Sparteïn zum 17-Oxosparteïn (5) wird Retaminacetat bei gleichzeitiger Verseifung der O-Acetylgruppe mit Kaliumferricyanid in 17-Oxo-retamin (III) übergeführt. [Schmp. 186-188° (Aceton/Äther), IR-Spektrum: trans-Bande (6) 2770, 2810, δ -Lactam 1640, Hydroxyl, 3600/cm]. Retamin lässt sich auf diese Weise nicht direkt oxydieren. Das Acetat IV wird durch Acetylie-

nung von III erhalten [IV:Schmp. 165-166° (Äther/Petroläther),
IR-Spektrum: trans-Bande 2760, 2810, -OAc 1745, δ -Lactam 1650/cm].



Die Wasserabspaltung von III mit Phosphorpentoxyd liefert als
Hauptprodukt Monspessulanin, das durch Chromatographie an
Kieselgel mit Chloroform rein erhalten wird [I:Schmp. 100-102°
(Aceton), IR Spektrum: trans-Bande 2760, 2810, δ -Lactam 1680, 1655/cm
UV-Spektrum: 241 m μ ($\log \epsilon = 4.06$, Äthanol) $[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$ ($c=1.00$;
Äthanol)].

Alle Substanzen ergaben befriedigende Elementaranalysen,

- (1) Lupinen-Alkaloide, XXXII. Mitteil.: XXXI. Mitteil. s. Chem. Ber. 1965, (im Druck).
- (2) E. P. White, New Zealand J. Sci. Technol., 1946, 27, B, 339; 1951, 33, B, 54
- (3) E. P. White, J. Chem. Soc. [London], 1964, 4613
- (4) F. Bohlmann, E. Winterfeldt, D. Schumann und B. Gatscheff, Chem. Ber. 98, 653 (1965); F. Bohlmann, H. Overwien und D. Schumann, Chem. Ber. 98, 659 (1965)
- (5) C. Schöpf, Ann. 465, 132 (1928)
- (6) F. Bohlmann, Chem. Ber. 91, 2157 (1957)