

ASYMMETRISCHE REAKTIONEN XIII
DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DES ALKALOIDS 1S,5S-(-)-ARGEMONIN
UND DER 1S,5S-(+)-TROEGERSCHEN BASE¹

O. Červinka, A. Fábryová und V. Novák
Institut für organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie,
Prag

(Received 26 August 1966)

Das Alkaloid Argemonin wurde aus einer Reihe von Argemone-Pflanzen isoliert, wo es mit Norargemonin und Rotundin begleitet wird².

Obwohl die Struktur des Argemonins und seine Identität mit N-Methylpavin eindeutig nachgewiesen wurde^{3,4}, ist seine absolute Konfiguration bisher noch nicht bekannt. In dieser Arbeit haben wir die absolute Konfiguration von (-)-Argemonin auf folgende Weise bestimmt:

Die Cyclisation des optisch aktiven 1,2-Dihydro-N-methylpapaverin, das mit Laudanosin korreliert wurde, konnte nicht durchgeführt werden, weil die aus dem optisch aktiven Salz mit Dibenzoylweinsäure (Smp. 160-161°, $[\alpha]_D^{20} - 67^\circ$ (Methanol) freigesetzte Base optisch inaktiv war. Ähnlich war das aus den Salzen freigesetzte N-Methylpavin /(+)-Campher- $\bar{\eta}$ -sulfonat Smp. 155-157°, $[\alpha]_D^{20} + 18,1^\circ$ (Ethanol); Dibenzoyltartrat Smp. 135-137°, $[\alpha]_D^{20} - 48,7^\circ$ (Ethanol); (+)-Bromcampher- $\bar{\eta}$ -sulfonat Smp. 162-163°, $[\alpha]_D^{20} + 44,4^\circ$ (Ethanol) / optisch inaktiv.

Erschöpfende Methylierung von N-Methylpavinmethojodid ergab N-Methylpavinmethin (I) Smp. 67°, (Hydrochlorid Smp. 206-207°, Pikrat Smp. 195-196°). (λ_{\max} 208 nm, ($\log \epsilon$ 4,97), λ_{\max} 290 nm ($\log \epsilon$ 3,94), λ_{\min} 272 nm). Diese Verbindung spalteten wir mit (+)-Campher- $\bar{\eta}$ -sulfonsäure

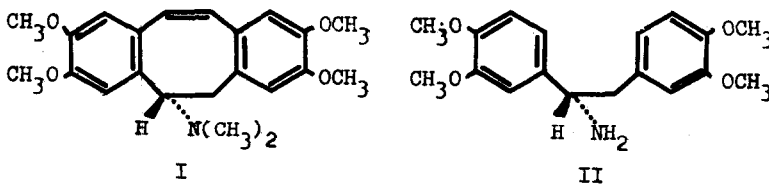
(Salz Smp. 200-201^o) in die optischen Antipoden. Der gewonnene rechtsdrehende Antipode entspricht der Verbindung vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} + 53,6^o$, die durch erschöpfende Methylierung des natürlichen (-)-Argemonins erhalten wurde ⁵.

Wir haben die absolute Konfiguration von S-(+)-1-Amino-1,2-di-(3,4-dimethoxyphenyl)ethan (II) nach der von uns ausgearbeiteten Methode bestimmt ⁶. Obwohl die Vergleichsubstanz II offenkettig ist, lässt der ähnliche Verlauf der ORD-Kurven dieser Verbindung und von S-(+)-N-Methylpavinmethin auf die gleiche absolute Konfiguration dieser beiden Verbindungen schliessen. Beide Verbindungen I und II haben den ersten Cotton-Effekt positiv.

I: $\lambda_{\max} 295 \text{ nm}$, $[\phi] + 4730^o$; $\lambda_{\min} 255 \text{ nm}$, $[\phi] - 8050^o$.

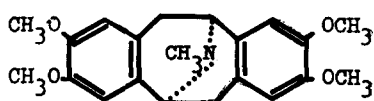
II: $\lambda_{\max} 300 \text{ nm}$, $[\phi] + 190^o$; $\lambda_{\min} 272 \text{ nm}$, $[\phi] - 1640^o$.

Diese Zusammenhänge erlauben uns für (-)-Argemonin die absolute Konfiguration 1S,5S vorzuschlagen. Hiemit ist auch der biogenetische Zusammenhang zwischen S-(+)-Reticulin und 1S,5S-(-)-Argemonin sehr wahrscheinlich geworden ⁷.



Die Ähnlichkeit von Argemonin und der Troegerschen Base, der bisher einzigen Verbindung mit dreiwertigem asymmetrischen Stickstoff, die von Prelog und Wieland ⁸ durch chromatographische Trennung an Laktose in die optischen Antipoden gespalten wurde, führte uns dazu, die ORD-Kurven von (-)-Argemonin und dem (-)-Antipoden der Troegerschen Base zu vergleichen. Es zeigte sich, dass

(-)-Argemonin den ersten Cotton-Effekt negativ hat
 λ_{\min} 294 nm, $[\phi] - 7500^\circ$; λ_{\max} 285 nm, $[\phi] + 4600^\circ$;
 λ 260sh, $[\phi] - 28000^\circ$, λ 241 $[\phi] - 71000^\circ$ / und der (-)-Anti-
 pod der Troegerschen Base den ersten Cotton-Effekt
 positiv aufweist / λ_{\max} 296 nm, $[\phi] + 1500^\circ$, λ_{\min} 277 nm,
 $[\phi] - 1680^\circ$, λ 270 nm, $[\phi] - 1200^\circ$, λ 262, $[\phi] - 2640^\circ$ /.
 Den Cotton-Effekten entsprechen die Absorptionsmaxima in
 UV-Spektren. Dieser Befund führt uns zum Schluss, dass
 (-)-Argemonin (III) und der (+)-Antipod der Troegerschen
 Base (IV) die gleiche absolute Konfiguration 1S,5S
 besitzen .



III



IV

Literatur

1. Abstracts of Scientific Communications, p.34, Second Symposium on Heterocyclic Chemistry, Brno, June 7-9, 1966 .
2. T.O. Soine, O. Gisvold, J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 33, 185 (1944).
C.A. 38, 4282 (1944). ==
3. M.J. Martell Jr., T.O. Soine, L.B. Kier, J. Am. Chem. Soc. 85, 1022 (1963).
4. F.R. Sternitz, S.Y. Lwo, G. Kallos, ibid., 85, 1551 (1963). ==
5. L.B. Kier, T.O. Soine, J. Pharm. Sci., 50, 321 (1961). C.A. 55, 17672 (1961).
6. O. Červinka, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 1371 (1966). ==
7. D.H.R. Barton, R.H. Hess, G.W. Kirby, J. Chem. Soc. 1965, 6379 .
8. V. Prelog, P. Wieland, Helv. Chim. Acta, 27, 1127 (1944).
==