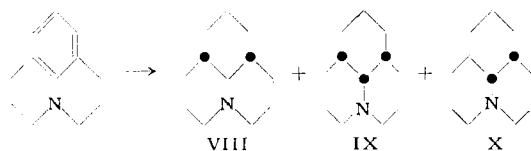


Wie die Absorption bei  $2800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  läßt sich die Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Dehydrierung für Konfigurationsbestimmungen benutzen. Die trans-Chinolizine reagieren wesentlich schneller als die cis-Verbindungen<sup>5</sup>). Weiter verläuft die Reaktion um so schneller, je gespannter das Ringsystem ist. Bei der Hydrierung von Julolidin erhält man drei Isomere (VIII–X). Die Base aus dem Pikrat vom Fp  $186^\circ\text{C}^7$ ) ist VIII (nicht X)<sup>6</sup>), die aus dem Pikrat vom Fp  $225^\circ\text{C}^7$ ) ist X und die neu isolierte mit dem Pikrat vom Fp  $182^\circ\text{C}$  ist X mit cis-Chinolizin-Ring.



Ebenso wie beim Isomerenpaar VIII und IX liegen die Verhältnisse beim Matrinn und Allomatrinn<sup>2</sup>). Interessant ist der aktivierende Einfluß eines zweiten basischen Stickstoffs auf die Geschwindigkeit. Spartein reagiert um Zehnerpotenzen schneller als z. B. IX oder auch Oxospartein, bei dem die Basizität des zweiten N-Atoms ausgeschaltet ist.

Eingegangen am 16. September 1957 [Z 512]

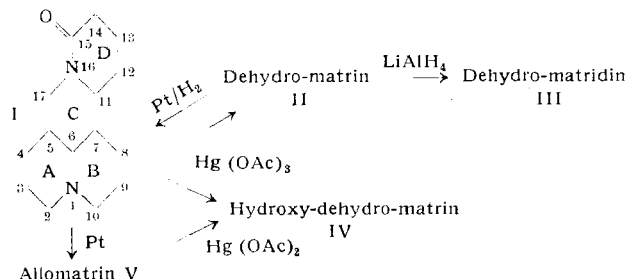
<sup>1</sup>) F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — <sup>2</sup>) F. Bohlmann, W. Weise u. D. Rahtz, diese Ztschr. 69, 642 [1957]. — <sup>3</sup>) N. Neuss u. H. Boaz, J. org. Chemistry 22, 1001 [1957]. — <sup>4</sup>) J. Amer. chem. Soc. 79, 495 [1957]. — <sup>5</sup>) N. Leonard, ebenda 77, 439 [1955]. — <sup>6</sup>) N. Leonard u. Mitarb., ebenda 74, 5114 [1952]. — <sup>7</sup>) Vgl. V. Prelog, Helv. chim. Acta 32, 621 [1949].

## Die Konfiguration des Matrins

Von Dozent Dr. F. BOHLMANN, Dipl.-Chem. W. WEISE und Dipl.-Chem. D. RAHTZ

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

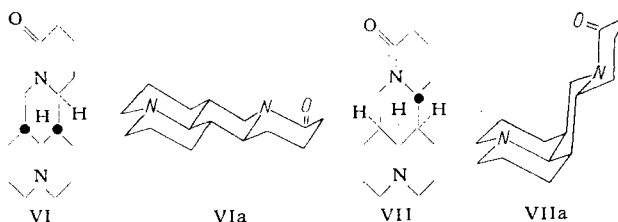
Die Struktur des Alkaloids Matrinn, von Nagai und Tawara aus *Sophora flavescens* isoliert<sup>1</sup>), ist durch H. Kondo und seine Schule<sup>2</sup>), C. Schöpf und Mitarb.<sup>3</sup>) sowie A. Orekhov und Proskurnina<sup>4</sup>) im Sinne von I sichergestellt. Es kommen jedoch acht Racemate in Betracht.



Die Möglichkeiten reduzieren sich auf vier, da Matrinn die für trans-Chinolizin-Ringe typische Absorption im IR-Spektrum zwischen  $2800$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  zeigt<sup>5, 6</sup>).

Bei der Dehydrierung erhält man ein  $\Delta$ -5 (bzw. 6)-Dehydro-matrinn (II) und ein Hydroxy-dehydro-matrinn (IV). Letzteres entsteht auch bei der Dehydrierung des Allomatrins, das sich durch Isomerisierung von Matrinn erhalten läßt<sup>7</sup>). Matrinn und Allomatrinn können sich also nur durch die Stellung des Wasserstoffs an C<sub>6</sub> unterscheiden, der bei der Dehydrierung eliminiert wird. Reduktion von II mit Lithiumalanat liefert das  $\Delta$ -5 (bzw. 6)-Dehydro-matridin (III), das die typische Absorption zwischen  $2800$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  zeigt und somit die Ringe C und D trans-verknüpft enthalten muß. Demnach kommen für Matrinn und Allomatrinn nur die Konfigurationen VI und VII in Betracht. Da das Allomatrinn offenbar das energetisch stabilere Isomere darstellt<sup>7</sup>), dürfte ihm VI zukommen und dem Matrinn VII. Dies bestätigt die katalytische Hydrierung von II: einziges Reaktionsprodukt ist Matrinn. Da bei cis-Addition des katalytisch erregten Wasserstoffs von der weniger behinderten Seite der Molekel II nur VII entstehen kann, muß Matrinn Konfiguration VII zugeordnet werden. Reduktion des Perchlorats von II mit Natriumborhydrid gibt ebenfalls offenbar aus sterischen Gründen nur das instabilere Isomere Matrinn. Lithiumalanat reduziert das II-Perchlorat zum Matridin, während beim IV-Perchlorat bedingt durch die zusätzliche OH-Gruppe an C<sub>5</sub> oder C<sub>7</sub> die Annäherung des Lithiumalanats von beiden Seiten gleichermaßen erschwert wird und man daher zwei isomere

Hydroxy-matridine erhält. Die stabilsten Konstellationen der Matrinn dürften VIa und VIIa wiedergeben<sup>8</sup>).



Dafür sprechen auch die Geschwindigkeiten der Dehydrierung mit Quecksilberacetat. Matrinn reagiert etwa sechs mal so schnell wie Allomatrinn. Wie an Modellschubstanzen gezeigt werden konnte<sup>6</sup>), reagieren nämlich die Verbindungen mit der energetisch ungünstigeren Konstellation schneller als die mit der stabileren.

Eingegangen am 16. September 1957 [Z 513]

<sup>1</sup>) J. Pharm. Soc. Japan 9, 54 [1889]. — <sup>2</sup>) H. Kondo u. K. Tsuda, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 644 [1935]; E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]; K. Tsuda, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 429 [1936]; K. Tsuda u. Mitarb., J. org. Chemistry 21, 1481 [1956]. — <sup>3</sup>) Naturwissenschaften 38, 186 [1951]. — <sup>4</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 429 [1935]. — <sup>5</sup>) F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — <sup>6</sup>) F. Bohlmann, diese Ztschr. 69, 641 [1957]. — <sup>7</sup>) E. Ochiai, S. Okuda u. H. Minato, J. Pharm. Soc. Japan 72, 781 [1952]. — <sup>8</sup>) K. Tsuda u. H. Mishima (Pharm. Bull. Japan 5, 285 [1957]) haben soeben auf Grund anderer Reaktionen und Überlegungen die gleichen Konfigurationen wahrscheinlich gemacht.

## 6-Ureido-purine, eine neue Klasse von Purin-Derivaten

Von Dr. G. HUBER

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Aminopurine bilden leicht mit organischen Isocyanaten Ureidopurine<sup>1</sup>). Die Darstellung von Ureidopyrimidinen aus Aminopyrimidinen und Cyansäure (Kaliumcyanat/Salzsäure) ist beschrieben worden<sup>2</sup>).

Nach unseren Untersuchungen reagiert Adenin (I) relativ leicht mit organischen Isocyanaten unter Bildung von substituierten 6-Ureidopurinen (II). Mit Phenylisocyanat wird 6-Phenyl-ureidopurin (N-Puryl(-6)-N'-phenyl-harnstoff) (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>f</sub> = 0,67, Butanol wassergesätt.) erhalten.

Bei Verwendung von aliphatischen Isocyanaten reagieren 2 Moll. Isocyanat. Aus Adenin entsteht mit Cyclohexyl-isocyanat glatt eine Verbindung, der laut Analyse sehr wahrscheinlich die Konstitution III zuzuschreiben ist (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sub>f</sub> = 0,87, Butanol wassergesätt.). III gibt mit alkoholischer KOH leicht 6-Cyclohexyl-ureidopurin (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R<sub>f</sub> = 0,79, Butanol wassergesätt.). Isocyanatessigester reagiert mit Adenin analog unter Bildung von III (R = CH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>f</sub> = 0,52, Butanol wassergesätt.) und liefert nach alkalischer Spaltung unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe 6-Carboxymethyl-ureidopurin (II, R = CH<sub>2</sub>-COOH; R<sub>f</sub> = 0,33, 60 % Propanol) als Kaliumsalz, aus dem mit Salzsäure leicht die freie Carbonsäure gewonnen werden kann.

