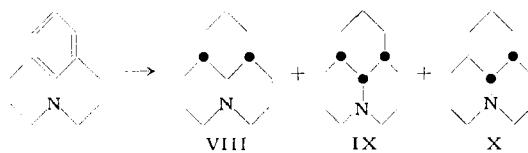


Wie die Absorption bei 2800–2700 cm⁻¹ läßt sich die Geschwindigkeit der Quecksilberacetat-Ddehydrierung für Konfigurationsbestimmungen benutzen. Die trans-Chinolizine reagieren wesentlich schneller als die cis-Verbindungen⁵⁾. Weiter verläuft die Reaktion um so schneller, je gespannter das Ringsystem ist. Bei der Hydrierung von Julolidin erhält man drei Isomere (VIII–X). Die Base aus dem Pikrat vom Fp 186 °C⁷⁾ ist VIII (nicht X)⁶⁾, die aus dem Pikrat vom Fp 225 °C⁷⁾ ist X und die neu isolierte mit dem Pikrat vom Fp 182 °C ist X mit cis-Chinolizin-Ring.



Ebenso wie beim Isomerenpaar VIII und IX liegen die Verhältnisse beim Matrin und Allomatin²⁾. 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.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 512]

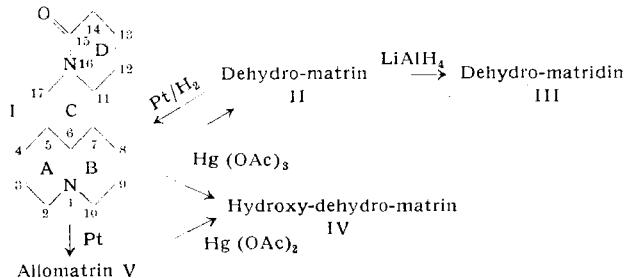
¹⁾ F. Bohlmann, W. Weise, H. Sander, H. Hanke u. E. Winterfeldt, Chem. Ber. 90, 653 [1957]. — ²⁾ F. Bohlmann, W. Weise u. D. Rahtz, diese Ztschr. 69, 642 [1957]. — ³⁾ N. Neuss u. H. Boaz, J. org. Chemistry 22, 1001 [1957]. — ⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 495 [1957]. — ⁵⁾ N. Leonard, ebenda 77, 439 [1955].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

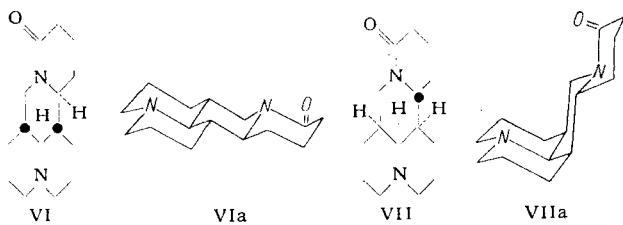
Die Struktur des Alkaloids Matrin, von Nagai und Tawara aus *Sophora flavescentia* isoliert¹⁾, ist durch H. Kondo und seine Schule²⁾, C. Schöpf und Mitarb.³⁾ sowie A. Orehov und Proskurnina⁴⁾ im Sinne von I sichergestellt. Es kommen jedoch acht Racemate in Betracht.



Die Möglichkeiten reduzieren sich auf vier, da Matrin die für trans-Chinolizin-Ringe typische Absorption im IR-Spektrum zwischen 2800 und 2700 cm⁻¹ zeigt^{5, 6)}.

Bei der Dehydrierung erhält man ein Δ-5 (bzw. 6)-Dehydro-matin (II) und ein Hydroxy-dehydro-matin (IV). Letzteres entsteht auch bei der Dehydrierung des Allomatins, das sich durch Isomerisierung von Matrin erhalten läßt⁷⁾. Matrin und Allomatin können sich also nur durch die Stellung des Wasserstoffs an C₆ unterscheiden, der bei der Dehydrierung eliminiert wird. Reduktion von II mit Lithiumalanat liefert das Δ-5 (bzw. 6)-Dehydro-matridin (III), das die typische Absorption zwischen 2800 und 2700 cm⁻¹ zeigt und somit die Ringe C und D trans-verknüpft enthalten muß. Demnach kommen für Matrin und Allomatin nur die Konfigurationen VI und VII in Betracht. Da das Allomatin offenbar das energetisch stabilere Isomere darstellt⁷⁾, dürfte ihm VI zukommen und dem Matrin VII. Dies bestätigt die katalytische Hydrierung von II: einziges Reaktionsprodukt ist Matrin. Da bei cis-Addition des katalytisch erregten Wasserstoffs von der weniger behinderten Seite der Molekül II nur VII entstehen kann, muß Matrin Konfiguration VII zugeordnet werden. Reduktion des Perchlorats von II mit Natriumborhydrid gibt ebenfalls offenbar aus sterischen Gründen nur das instabilere Isomere Matrin. Lithiumalanat reduziert das II-Perchlorat zum Matridin, während beim IV-Perchlorat bedingt durch die zusätzliche OH-Gruppe an C₆ oder C₇, die Annäherung des Lithiumalanats von beiden Seiten gleichermaßen erschwert wird und man daher zwei isomere

Hydroxy-matridine erhält. Die stabilsten Konstellationen der Matrine dürften VIa und VIIa wiedergeben⁸⁾.



Dafür sprechen auch die Geschwindigkeiten der Dehydrierung mit Quecksilberacetat. Matrin reagiert etwa sechs mal so schnell wie Allomatin. Wie an Modellsubstanzen gezeigt werden konnte⁶⁾, reagieren nämlich die Verbindungen mit der energetisch ungünstigeren Konstellation schneller als die mit der stabileren.

Ein eingegangen am 16. September 1957 [Z 513]

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

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

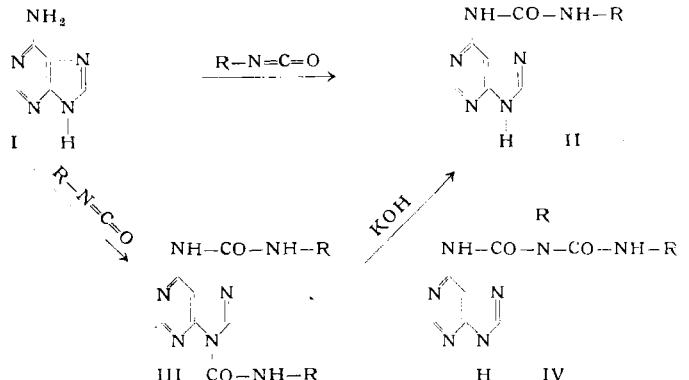
Von Dr. G. HUBER

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

Aminopurine bilden leicht mit organischen Isocyanaten Ureidopurine¹⁾. Die Darstellung von Uredopyrimidinen aus Aminopyrimidinen und Cyansäure (Kaliumcyanat/Salzsäure) ist beschrieben worden²⁾.

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 = C₆H₅; R_f = 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 = C₆H₁₁; R_f = 0,87, Butanol wassergesätt.). III gibt mit alkoholischer KOH leicht 6-Cyclohexyl-ureidopurin (II, R = C₆H₁₁; R_f = 0,79, Butanol wassergesätt.). Isocyanatessigester reagiert mit Adenin analog unter Bildung von III (R = CH₂-COOC₂H₅; R_f = 0,52, Butanol wassergesätt.) und liefert nach alkalischer Spaltung unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe 6-Carboxymethyl-ureidopurin (II, R = CH₂-COOH; R_f = 0,33, 60% Propanol) als Kaliumsalz, aus dem mit Salzsäure leicht die freie Carbonsäure gewonnen werden kann.



Ob an Stelle der für das isolierte Zwischenprodukt vorgeschlagenen Konstitution III eine ebenfalls mögliche isomere Biuretstruktur IV in Frage kommt, ist noch nicht endgültig geklärt.

Aminopurin-nucleoside reagieren mit organischen Isocyanaten ähnlich. Hier tritt gleichzeitig Reaktion mit den freien Hydroxyl-