

FERDINAND BOHLMANN, EKKEHARD WINTERFELDT  
und GERHARD BOROSCHEWSKI

Lupinen-Alkaloide, XV<sup>1)</sup>

## Über eine weitere Methode zur oxydатiven Ringöffnung in der Spartein-Reihe

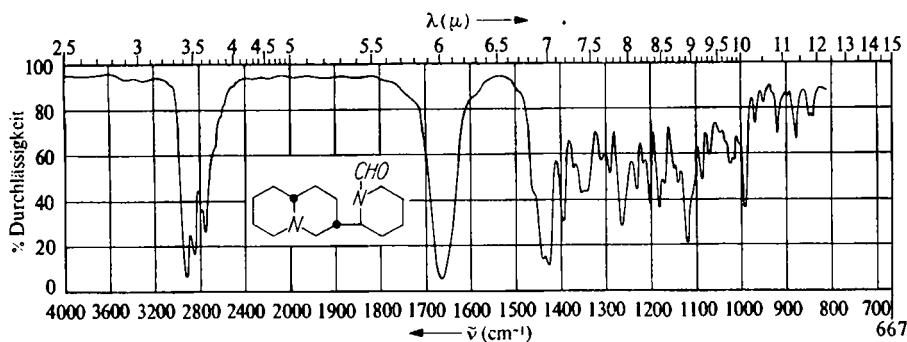
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 9. März 1960)

Die Umsetzung von Dehydrospartein-diperchlorat in Pyridin mit tert.-Butylhydroperoxyd liefert nach Reduktion mit Kaliumborhydrid [N-Formyl-piperidyl]-chinolizidin und Piperidylchinolizidin. Der Mechanismus dieser Reaktion wird gedeutet.

In der XIII. Mitteil.<sup>2)</sup> dieser Reihe haben wir über die Quecksilber(II)-acetat-Dehydrierung von Spartein berichtet. Neben der Bildung des Bisdehydrosparteins entsteht ein ringoffenes Derivat, dessen Struktur eindeutig gesichert worden ist.

Im Hinblick auf eine mögliche Darstellung eines Hydroxysparteins haben wir die Umsetzung des Dehydrospartein-diperchlorats (entspr. II) mit tert.-Butylhydroperoxyd untersucht. Die Umsetzung in Pyridin in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid<sup>3)</sup> gibt ein Reaktionsgemisch, das nach Reduktion mit Kaliumborhydrid relativ leicht aufgetrennt werden kann. Man erhält neben Spartein und Piperidylchinolizidin (IX) eine neue Base. Die Verbindung zeigt ein IR-Spektrum, das auf das Vorliegen einer Carbonylgruppe hindeutet. Da durch Reduktion mit Lithiummalanat eine sauerstofffreie Base entsteht, ist anzunehmen, daß es sich um ein Amid bzw. Lactam handelt. Am wahrscheinlichsten ist die Struktur einer N-Formylverbindung. Diese Annahme läßt sich durch saure Hydrolyse zum Piperidylchinolizidin (IX) bestätigen. Damit



IR-Spektrum des [N-Formyl-piperidyl]-chinolizidins (VII) in Tetrachlorkohlenstoff

1) XIV. Mitteil.: F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT und D. SCHUMANN, Chem. Ber. 93, 1948 [1960], vorstehend.

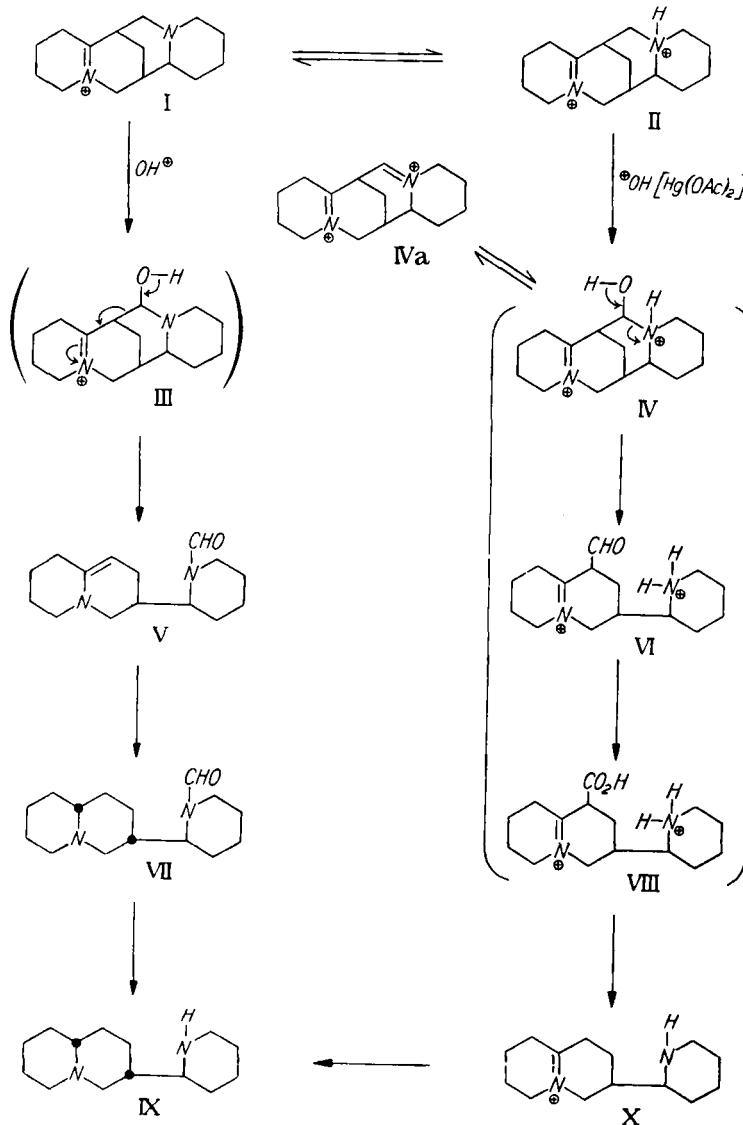
2) XIII. Mitteil.: F. BOHLMANN, Chem. Ber. 92, 1798 [1959].

3) Vgl. M. S. KHARASCH, J. org. Chemistry 23, 324 [1958]; 24, 72 [1959].

handelt es sich bei der neuen Base, die bei der Oxydation und anschließenden Reduktion mit Kaliumborhydrid entsteht, um das [N-Formyl-piperidyl]-chinolizidin (VII).

Das Verhältnis der beiden ringoffenen Verbindungen ist stark abhängig von den Reaktionsbedingungen. So liefert das Monoperchlorat des Dehydrosparteins praktisch nur N-Formylverbindung, während das Diperchlorat etwa 7% Piperidylchinolizidin und 11% N-Formylverbindung liefert und, wie bereits berichtet, in saurer Lösung mit Quecksilber(II)-acetat keine Formylverbindung entsteht.

Der Mechanismus dieser Ringaufspaltung dürfte durch folgendes Schema am besten wiedergegeben sein:



Entscheidend für den Ablauf der Reaktion ist demnach, in welcher Richtung ein Elektronenzug ausgeübt wird. Dies ist abhängig von der Ladung des zweiten N-Atoms, das sowohl positiv geladen als auch neutral angenommen werden darf. Beim Einsatz des Diperchlorats (II) läßt sich die Bildung des Dehydropiperidylchinolizidins (X) auch an der CO<sub>2</sub>-Entwicklung während der Reaktion verfolgen. In Pyridinlösung liegt das Gleichgewicht jedoch bereits weitgehend auf der Seite des Monoperchlorats (I), so daß bevorzugt nur die *N*-Formylverbindung entsteht.

Grundsätzlich reagiert auch die freie Base mit *tert*-Butylhydroperoxyd. Es laufen hier jedoch zahlreiche komplexe Reaktionen ab, die noch nicht genau untersucht wurden. Weiterhin ist noch offen, ob das erhaltene Spartein aus unverändertem II oder aus der interessanten Bisdehydro-Verbindung IV a gebildet wird.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell IR 5 aufgenommen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt, Temperaturangaben beziehen sich auf die Luftbadtemp. Die Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. FAASS durchgeführt.

*Reaktion des Dehydrospartein-diperchlorats (entspr. II) mit *tert*-Butylhydroperoxyd:* 866 mg *II*-Diperchlorat wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit 360 mg *tert*-Butylhydroperoxyd versetzt. Nach Zugabe von 10 mg Kupfer(I)-chlorid wurde 15 Stdn. auf 70° erwärmt, wobei sich 12% CO<sub>2</sub> entwickelten (bezogen auf eingesetzte Substanz). Das Pyridin wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Methanol gelöst und nach Zugabe von 1.5 ccm 10-proz. Salzsäure mit *Kaliumborhydrid* reduziert. Nach 10 Min. langem Erhitzen auf dem Wasserbad ließ man erkalten, machte alkalisch und nahm in Methylenechlorid auf. Nach Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man i. Vak., Sdp. 0.01 100–150°.

Das erhaltene Öl wurde in Methanol mit Salzsäure neutralisiert, wobei nach Aufbewahren im Eisschrank das *Piperidylchinolizidin* (IX) als Dihydrochlorid auskristallisierte, Ausb. 7% d. Th. Die freie Base und ihr Azobenzolcarbonsäureamid waren nach Schmp. und IR-Spektren völlig identisch mit authent. Präparaten.

Aus den Mutterlaugen der Hydrochloridfüllung konnte nach Destillation i. Vak. das *[N-Formyl-piperidyl]-chinolizidin* (VII) erhalten werden, Sdp. 0.005 135°, Ausb. 11% d. Th. IR-Spektrum: *trans*-Chinolizidin 2800, 2750, >NCHO 1675/cm.

Aus äther. Lösung erhält man ein gut kristallisierendes *Hydrochlorid*, das als Monohydrat isoliert wurde, Schmp. 258–260° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O · HCl · H<sub>2</sub>O (304.9) Ber. C 59.11 H 9.59 N 9.19 Gef. C 59.27 H 9.56 N 9.18

Eine weitere Probe der *N*-Formylverbindung wurde mit *Lithiumaluminiumhydrid* in Tetrahydrofuran reduziert. Die erhaltene Base (Sdp. 0.01 100–110°) zeigte ein IR-Spektrum (2750/cm), das auf das Vorliegen einer *N*-Methylgruppe hindeutet.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (236.4) Ber. C 76.20 H 11.94 N 11.85 Gef. C 76.08 H 12.06 N 11.95

Eine Probe der *N*-Formylverbindung (VII) wurde 9 Stdn. mit konz. Salzsäure gekocht. Nach dem Einengen und Alkalisieren nahm man die erhaltene Base in Methylenechlorid auf und destillierte i. Vak. Das erhaltene *Piperidylchinolizidin* (IX) konnte durch das IR-Spektrum als Dihydrochlorid eindeutig identifiziert werden.

*Reaktion des Dehydrospartein-monoperchlorats mit tert.-Butylhydroperoxyd:* Analog dem Diperchlorat (entspr. II) wurden 384 mg *Dehydrospartein-monoperchlorat* (entspr. I) mit 208 mg *tert.-Butylhydroperoxyd* umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Es wurde praktisch kein *Piperidylchinolizidin* (IX) erhalten und nur ca. 5% d. Th. an *(N-Formyl-piperidyl)-chinolizidin* (VII).

FERDINAND BOHLMANN und EKKEHARD WINTERFELDT

Lupinen-Alkaloide, XVI<sup>1)</sup>

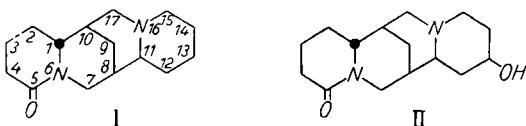
## Die Konstitution des Angustifolins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 9. März 1960)

Aus den Samen von *Lupinus polyphillus* L. haben wir neben den bereits bekannten Alkaloiden Lupanin (I) und Hydroxy-lupanin (II) zwei neue Verbindungen isoliert und deren Struktur aufgeklärt. Die eine Verbindung ist offensichtlich identisch mit dem auch von F. GALINOVSKY und Mitarb.<sup>2)</sup> isolierten, als „Angustifolin“ bezeichneten Alkaloid. Die Struktur des Angustifolins ist biogenetisch interessant, da es durch Kondensation mit Formaldehyd in Pufferlösung in Epi-hydroxy-lupanin übergeführt werden kann. Daraus folgt eindeutig die Struktur III für das neue Alkaloid. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um 17-Oxo-lupanin.

Bei der chromatographischen Auftrennung eines Extraktes aus *Lupinus polyphillus* L. haben wir neben Lupanin (I) und Hydroxy-lupanin (II)<sup>3)</sup> zwei neue kristalline Alkaloide erhalten. Davon ist das eine zweifellos identisch mit dem von F. GALINOVSKY und Mitarb.<sup>2)</sup> beschriebenen, als „Angustifolin“ bezeichneten Alkaloid. Die Autoren geben an, daß ihre Base keine NH-Gruppe enthält. Als Summenformel ergibt sich aus der C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O.



Mit diesen Ergebnissen sind unsere eigenen Untersuchungen nur teilweise vereinbar. Das IR-Spektrum der Base (vgl. Abbild.) zeigt zwar praktisch keine NH-Bande, aber das Alkaloid gibt ganz glatt ein N-Acetat. Weiterhin ist im IR-Spektrum eine

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT und G. BOROSCHEWSKI, Chem. Ber. 93, 1953 [1960], vorstehend.

<sup>2)</sup> M. WIEWIOROWSKI, F. GALINOVSKY und M. D. BRATEK, Mh. Chem. 88, 663 [1957].

<sup>3)</sup> F. BOHLMANN, E. WINTERFELDT und H. BRACKEL, Chem. Ber. 91, 2194 [1958].