

Die Reduktion des Oxysparteins zum Spartein.

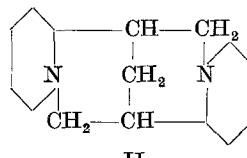
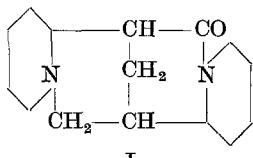
Von

F. Galinovsky und H. Schmid.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 8. Dez. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1947.)

Die Alkaloide der Sparteingruppe, die Lactamcharakter besitzen, also entweder wie das Lupanin und Aphyllin (Aphyllidin) einen α -Norlupinonring oder wie das Anagyrin an Stelle des α -Piperidonringes im Norlupinonkern einen α -Pyridonring enthalten, konnten auf verschiedene Weise in das Spartein, den sauerstofffreien und gesättigten Stammkörper, übergeführt werden. So wurde das Lupanin¹ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und das Anagyrin² und Aphyllidin³ elektrolytisch nach Tafel zum Spartein reduziert. Neuerdings⁴ gelang es auch, diese erwähnten Alkaloide durch Hydrierung, bei Anwesenheit eines wirksamen Platin-katalysators, glatt in das Spartein überzuführen. Diese erfolgreichen Reduktionsversuche waren wichtig für die Ermittlung der Konstitution bzw. des C—H—N-Gerüstes der Alkaloide der Sparteingruppe.



Im Gegensatz dazu ist es bisher nicht gelungen, das nur künstlich erhaltene Oxyspartein (I), das ebenfalls eine Lactamgruppe besitzt und aus Spartein durch schonende Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumferricyanid entsteht, zu Spartein (II) zu reduzieren. Von Clemo und

¹ G. R. Clemo, R. Raper und Ch. Tenniswood, J. chem. Soc. London 1931, 429.

² H. R. Ing, J. chem. Soc. London 1933, 504.

³ A. Orechoff und S. Norkina, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1845 (1934).

⁴ F. Galinovsky und E. Stern, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 132 (1944).

Raper⁵ mit verschiedenen Reduktionsmitteln, auch elektrolytisch durchgeführte Versuche blieben ergebnislos, ebenso Versuche, Oxyspartein mit katalytisch erregtem Wasserstoff zu reduzieren.⁴ Da das d, l-Oxyspartein, wie wir vor kurzem zeigen konnten,⁶ synthetisch auf relativ einfachem Weg erhalten werden kann, war die Ausarbeitung einer Reduktionsmethode für das Oxyspartein im Hinblick auf die Synthese des Sparteins selbst von Bedeutung.

Wir haben deshalb die Versuche zur elektrolytischen Reduktion des Oxysparteins nach *Tafel*⁷ in schwefelsaurer Lösung mit Elektroden aus reinem Blei wieder aufgenommen, da die elektrolytische Reduktion zu den energischesten Reduktionsmethoden zählt und damit noch bei Verbindungen Erfolg erzielt wurden, bei denen andere Reduktionsmethoden versagt hatten. Weiters hat sich schon des öfteren gezeigt, daß elektrolytische Reduktionsversuche nur durch Verwendung von Kathoden aus unreinem Blei ergebnislos blieben. Schon bei unseren ersten Versuchen, die wir mit l-Oxyspartein in 50%iger Schwefelsäure unter Verwendung von reinen Bleielektroden durchführten, zeigte sich, daß Reduktion zum Spartein eintritt. Das Oxyspartein erwies sich im Vergleich mit den Alkaloiden von Lactamcharakter aber auch hier als eine schwer reduzierbare Verbindung, bei Reduktionsbedingungen, die sich sonst für Lactame am günstigsten erwiesen hatten, wurde nur eine geringere Ausbeute an Spartein erzielt. Vor allem die Dauer der Reduktion erwies sich für die Ausbeute an Reduktionsprodukt ausschlaggebend. Unter den besterprobten Bedingungen, wie sie im experimentellen Teil beschrieben sind, wurde das l-Oxyspartein (I) in durchschnittlich 60%iger Ausbeute in l-Spartein (II) übergeführt. Das Reduktionsprodukt war nach allen Eigenschaften identisch mit dem natürlichen l-Spartein.

Mit der nun gelungenen Reduktion des l-Oxysparteins zum l-Spartein ist auch die Weiterführung der Oxysparteinsynthese⁶ bis zum Spartein selbst im Prinzip gegeben. Darüber und über die Spaltung der synthetischen Verbindungen in die optischen Antipoden werden wir in Kürze berichten.

Experimenteller Teil.

Durch Variieren der Reduktionsbedingungen wurde das zur Erzielung der optimalen Ausbeute geeignete Verfahren ermittelt. Es zeigte sich, daß die Ausbeute an Spartein von der Dauer der Elektrolyse, von der Beschaffenheit der Bleioberfläche und von der Konzentration der H_2SO_4 sehr abhängig ist. Bei Verwendung von 50%iger H_2SO_4 wurden bessere Resultate erzielt als mit 30%iger H_2SO_4 als Lösungsmittel. Es war

⁵ J. chem. Soc. London 1929, 1932.

⁶ F. Galinovsky und G. Kainz, Mh. Chem. 77, 137 (1947). S. auch G. R. Clemo, W. Mc G. Morgan und R. Raper, J. chem. Soc. London 1936, 1025.

⁷ Ber. dtsc. chem. Ges. 33, 2209 (1900).

weiters zweckmäßig, während der Reduktion etwa in der Mitte zu unterbrechen und die Kathode frisch zu formieren.

Folgende Bedingungen erwiesen sich schließlich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Spartein als die günstigsten:

1 g reines Oxyspartein vom Schmp. 87° wurde in 110 ccm 50%iger Schwefelsäure an einer Bleielektrode,⁸ die zuerst formiert worden war, 24 Stunden lang bei einer Stromstärke von 34 A und einer Stromdichte von 0,12 A/qcm elektrolytisch reduziert. Um die Stromstärke konstant zu halten, wurde jede Stunde in den Kathodenraum 3 ccm konz. H_2SO_4 nachgegeben. Nach 13 Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen. Die Lösung wurde mit wenig 50%iger H_2SO_4 von der Kathode abgespült, dann wurden die Elektroden in 20%iger H_2SO_4 wieder frisch formiert und die Reduktion noch 11 Stunden fortgesetzt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, zuerst mit fester Soda neutralisiert, dann mit konz. NaOH alkalisch gemacht und das Spartein mit Wasserdampf übergetrieben. Das schwach alkalische Destillat wurde mit verd. HCl angesäuert und auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Das zur Gewichtskonstanz gebrachte Hydrochlorid wog 0,75 g (62% d. Th.).

Das l-Spartein wurde aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit Lauge in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand destilliert. Es ging bei 12 Torr und 155 bis 160° Luftbadtemperatur als farblose Flüssigkeit über. Das aus Methanol gefallte und umgelöste Dipikrat schmolz bei 205° (u. Zers.) und zeigte mit dem Dipikrat des l-Sparteins vom gleichen Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression.

Drehung: $\alpha_D^{18} = -1,07^\circ$ (abs. Äthylalkohol, $c = 13,06$, 0,5 dm-Rohr);

$[\alpha]_D^{18} = -16,04^\circ$ (für l-Spartein ist angegeben: $[\alpha]_D^{18} = -16,3^\circ$).

⁸ Die verwendete Apparatur ist genau beschrieben bei *E. Späth* und *F. Breusch*, Mh. Chem. 50, 351 (1928); nur wurde auch ein becherförmiges Kathodengefäß von kleinerem Ausmaße (Durchmesser 85 mm) verwendet.