

**Zu der Reaktivität
der Methylgruppe an heterocyclischen Verbindungen VII*
Synthese von D,L-Cusparein**

Von
Jaroslav Staněk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Karls-Universität, Prag

(Eingegangen am 25. Februar 1957)

Es wird eine neue Synthese des D,L-Cuspareins, die vom
Chinaldin-jodmethylat ausgeht, beschrieben.

Cusparein (Schmp. 56°, $[\alpha]_D - 20,4^\circ$) wurde aus der Angosturarinde (*Cusparia trifoliata Engler*, *Galipea officinalis Hancock*) vor 50 Jahren isoliert^{1, 2}, doch wurde seine Konstitution erst vor einigen Jahren von *Schläger* und *Leeb*³ bestimmt. Gleichzeitig wurde von denselben Autoren auch die Synthese von D,L-Cusparein beschrieben³. Die Spaltung der racemischen Verbindung vom Schmp. 32 bis 35° mißlang.

In Verbindung mit den früheren Arbeiten über die Reaktivität der Methylgruppe der Picoline und des Chinaldins⁴⁻⁷ wurde eine neue Möglichkeit der Synthese von D,L-Cusparein gefunden. Durch die mit Morpholin basisch katalysierte Kondensation des Chinaldinjodmethylats mit Veratrumaldehyd wurde das Jodmethylat des (3,4-Dimethoxy-benzyliden)-chinaldins (I), Schmp. 240° u. Zers., gewonnen. Daneben entstand als Nebenprodukt das Jodmethylat des N-Methylmorpholins, Schmp. 252°; über die letzte Reaktion, nämlich dem Transfer des Methyljodids vom

* VI. Mitteilung: *J. Staněk* und *V. Zvěřina*, Chem. Zvesti 7, 645 (1953).

¹ *H. Beckurts* und *G. Frerichs*, Arch. Pharmaz. 243, 470 (1905).

² *J. Tröger* und *O. Müller*, Arch. Pharmaz. 248, 1 (1910).

³ *J. Schläger* und *W. Leeb*, Mh. Chem. 81, 714 (1950).

⁴ *J. Staněk*, *J. Hebký* und *V. Zvěřina*, Chem. Listy 46, 735 (1952).

⁵ *J. Staněk*, *J. Hebký* und *V. Zvěřina*, Coll. Czech. Chem. Comm. 18, 679 (1953).

⁶ *J. Staněk* und *Z. Zekja*, Chem. Listy 47, 749 (1953).

⁷ *J. Staněk* und *V. Zvěřina*, Chem. Zvesti 7, 645 (1953).

sich eine kristalline, rot gefärbte Substanz ab, die nach dem Erkalten abgenutscht wurde (Schmp. 240°, Ausbeute 27 g, 62,4%). Aus der Mutterlauge wurden schwach gelb gefärbte Kristalle (5 g) gewonnen, die als Jodmethylat des N-Methyl-morpholins (Schmp. 252°) identifiziert werden konnten.

$C_{20}H_{20}O_2NI$ (433,27), Jodmethylat des (3,4-Dimethoxy-benzyliden)-chinaldins (I)

Ber. C 55,44, H 4,65, N 3,23, I 29,29.

Gef. C 55,62, H 4,43, N 3,29, I 29,74.

$C_6H_{14}ONI$ (243,08), Jodmethylat des N-Methylmorpholins.

Ber. C 29,64, H 5,81, N 5,76, I 52,21.

Gef. C 29,53, H 5,99, N 5,82, I 52,66.

Reduktion von I zum D,L-Cusparein

I (4,3 g, 0,01 Mol) wurde in 50 ml Äthylalkohol suspendiert und nach Zugabe von PtO_2 (0,2 g) hydriert. Der durch Reduktion erhaltene Katalysator wurde in sehr feiner Form an der zu reduzierenden Substanz (als Träger) abgeschieden. Während der Reduktion (für die drei Doppelbindungen ber.: 675 ml Wasserstoff) verschwand die rote Farbe der Substanz, die zugleich in Lösung ging.

Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der ölige Rückstand im Vak. destilliert. Durch Kristallisation des fast farblosen Sirups aus einer Mischung von Äther-Petroläther wurde D,L-Cusparein (II, 0,9 g) in farblosen Kristallen vom Schmp. 33 bis 36° gewonnen.

$C_{20}H_{25}O_2N$ (311,41). Ber. C 77,13, H 8,09, N 4,39.

Gef. C 77,32, H 8,24, N 4,19.