

Die Blütenköpfchen konnten im Juli und August geerntet werden. Bei der Ernte und Trocknung wurden dieselben Maßnahmen befolgt wie sie auf Seite 684 angegeben sind. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch zweistündige Destillation mit Dampf in der mod. Neo-Clevenger-Apparatur.

8. Papierchromatographischer Nachweis von Proazulen in einzelnen Blütenköpfchen der Kamille³¹⁾:

Ein einzelnes Blütenköpfchen wird im Reagensglas mit 2—3 ml Äther übergossen und dann mit einem Glasstab zerdrückt. Der Äther wird im Wasserbad bis auf wenige Tropfen abgedampft, wobei häufig umgeschüttelt wird. Ein Tropfen der ätherischen Lösung wird mit einem ausgezogenen Schmelzpunktröhrchen auf Papier von *Schleicher u. Schüll* 2043 B appliziert. Es wird nach der aufsteigenden Methode mit Wasser als Lösungsmittel chromatographiert. Man läßt das Wasser ungefähr 10 cm steigen. Das Chromatogramm wird kurz bei 100° im Trockenschrank getrocknet und dann mit folgendem Reagens besprüht (mod. EM-Reagens³²⁾ ³³⁾).

p-Dimethylaminobenzaldehyd	1,0
Phosphorsäure	5,0
Eisessig	50,0
Aqua dest.	ad 100,0

Bei erneutem kurzem Erwärmen bei 100° erscheint mit mittl. R_F-Wert 0,70 ein blauer Fleck, der Proazulen anzeigt.

³⁶⁾ Handbuch d. landw. Versuchs- u. Untersuchungsmethodik, Bd. II (1941), S. 91.

³⁷⁾ Handbuch d. landw. Versuchs- u. Untersuchungsmethodik, Bd. I (1949), S. 50.

³⁸⁾ A. Müller, J. prakt. Chem. (1938), S. 151; J. prakt. Chem. (1939), S. 153).

³⁹⁾ Stahl, Naturwissenschaften 39, 551 (1952); Dtsch. Apotheker-Ztg. 93, 197 (1953).

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr.-Ing. Hans Kaiser, Stuttgart-S., Bopserweg 10

Dr. Gerhard Hasenmaier, Waiblingen/Rems, Bahnhofstraße 44

1540. Melanie Rink und Kurt Grabowski*)

Zur Kenntnis des 17-Hydroxylsparteins¹⁾

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 11. Oktober 1956)

K. Winterfeld²⁾ führte als erster mit Hilfe von Mercuriacetat Doppelbindungen in das Molekül des Sparteins (II) ein. Je nach den Bedingungen entstanden ein Mono- und zwei Didehydrosparteine, deren C=C-Doppelbindung α,β -ständig zum Stickstoff lag. Bei der Salzbildung klappte sie in eine C=N-Bindung um, wobei sich eine Imoniumform ausbildete. Diese steht im allgemeinen mit einer Pseudocarinolform im Gleichgewicht. Die Isolierung der letzteren war aber nicht möglich, da sofort unter Wasseraustritt eine Dehydrobase entstand.

Nummehr gelang es eine Pseudocarinolbase von II zu fassen. Die Isolierung war dadurch möglich, daß die OH-Gruppe in Nachbarschaft zu einem Brückenkohlen-

*) Herrn Professor Dr. K. Winterfeld zum 65. Geburtstag gewidmet.

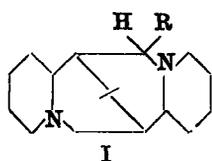
¹⁾ M. Rink und K. Grabowski, Naturwiss. 42, 343 und 460 (1955).

²⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 266, 299 (1928), 272, 275 (1934).

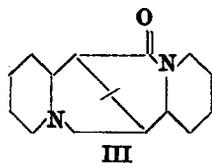
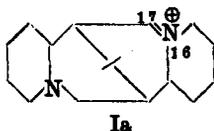
stoffatom steht und daher ein Austritt von Wasser unter Ausbildung einer C=C-Bindung nach der *Bredtschen* Regel nicht möglich ist³).

Gewonnen wurde die Pseudocarinolbase durch Oxydation von (II) mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Sauerstoff pro Mol angewandter Substanz. Die Erhitzungsdauer betrug 5 Stunden. Bei der Aufbereitung der Oxydationslösung wurden Kristalle gefaßt, deren Analyse für ein Hydroxylspartein (I) $C_{15}H_{26}N_2O$ sprach. Im IR-Spektrum war bei $292 \mu = 3425 \text{ cm}^{-1}$ eine OH-Bande sichtbar. Die Stellung der OH-Gruppe an C17 konnte durch Oxydation von (I) zu 17-Oxospartein⁴) (III) nachgewiesen werden. (I) bildete ein gut kristallisierendes Mono- und Dipperchlorat. Die Elementaranalyse des letzteren entsprach aber nicht einem Dipperchlorat von I, sondern einer sauerstofffreien Verbindung $C_{15}H_{26}N_2Cl_2O_8$.

Danach mußte I bei der Salzbildung eine Veränderung erlitten haben. Die Erklärung für dieses Verhalten ist nicht schwer. In I steht die OH-Gruppe benachbart dem Stickstoff. I muß daher Pseudocarinolcharakter besitzen und befähigt sein, unter Ausbildung einer C=N-Bindung in eine Imoniumform überzugehen. Dies war auch der Fall. Im IR-Spektrum des Dipperchlorates von I war bei $5,96 \mu = 1678 \text{ cm}^{-1}$ eine C=N-Bande zu erkennen. Bei der katalytischen Reduktion von I entstand II.



⇓



I R = -OH (17-Hydroxypartein)

II R = -H (Spartein)

IV R = -CCl₃

V R = -CBr₃

VI R = -CJ₃

VII R = -CH₂COCH₃

VIII R = -CH₂CHOHCH₃

IX R = -C₃H₇

X R = -CH₂COC $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

XI R = -CH₃

XII R = -C₂H₅

XIII R = -C₆H₅

XIV R = -C₆H₅

XV R = -CH₂C₆H₅

Wurde das Chromsäureeinwirkungsprodukt statt mit Äther mit Chloroform ausgeschüttelt, so entstanden beim Entfernen des Lösungsmittels Kristalle, deren Analyse für ein Trichlormethylspartein (IV) sprach. Die Entstehung dieser Ver-

³) *Bredt*, *Liebigs Ann. Chem.* **437**, 1 (1924).

⁴) *F. B. Ahrens*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **38**, 3268 (1905); *C. Schöpf* und *W. Braun*, *Liebigs Ann. Chem.* **465**, 138 (1928).

bindung läßt sich folgendermaßen deuten. Aus der Literatur⁵⁾ ist bekannt, daß sich Chloroform mit Carbonylverbindungen bei Gegenwart von Alkali umsetzen läßt. Voraussetzung ist nur, daß das Alkali genügend stark ist, um Chloroform ein Proton zu entreißen, wobei sich CCl_3^- und H^+ an die polare Grenzstruktur unter Bildung eines trichlorierten tertiären Alkohols anlagern.

Die C=N-Bindung in den Imoniumsalzen wird durch die positive Aufladung des Stickstoffs aktiviert, wobei sie wie die C=O-Bindung zur Anlagerung befähigt wird. Das für die Ionisation und Addition des Chloroforms nötige p_{H} ist durch die starke Basizität der Base I bereits gegeben. Wurde I mit bromoformhaltigem Äther geschüttelt, so entstand Tribrommethylspartein (V), mit jodoformhaltigem Äther Trijodmethylspartein (VI). Wenn die C=N-Bindung in den Imoniumhydroxyden analog der C=O-Bindung reagiert, dann sollte es auch möglich sein, mit protonenaktiven Verbindungen Additionsprodukte zu erhalten. Daher wurde I in Aceton gelöst über eine Aluminiumoxydsäule nach *Brockmann* geschickt. Aus dem Acetoneluat ließ sich ein Öl isolieren, dessen spez. Drehung von dem Ausgangsmaterial verschieden war. Das Öl lieferte ein gut kristallisierendes Diperechlorat, das, wie die Analyse ergab, statt einer OH-Gruppe einen $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ -Rest enthielt. Im IR-Spektrum war bei $5,84 \mu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ eine CO- und bei $7,26 \mu = 1377 \text{ cm}^{-1}$ eine CH_3 -Gruppe sichtbar (Abbildung). Die zuerst auf-

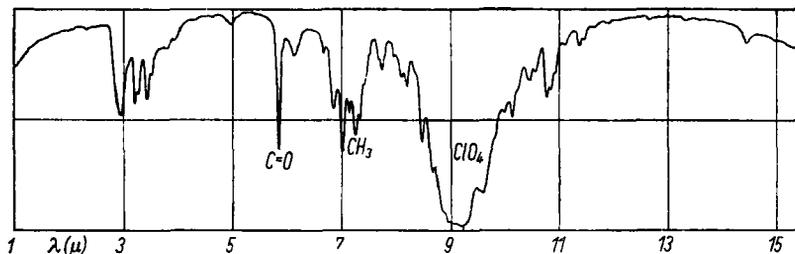


Abb. 1

getretene Vermutung, daß Aluminiumoxyd die Bildung der neuen Verbindung katalysiert, ließ sich dadurch entkräften, daß auch durch einfaches Stehenlassen von I in Acetonlösung Acetonylspartein⁶⁾ (VII) zu gewinnen war. Zum Nachweis, daß nicht einfach eine Additionsverbindung von I bzw. II mit Aceton vorlag, wurde VII mit Wasserstoff abgesättigt. Dabei wurde ein Mol H_2 angelagert unter Bildung von (2-Hydroxy-)n-propylspartein (VIII). Die entstandene Hydroxylgruppe konnte als Urethan charakterisiert werden. VIII wurde auch erhalten bei der Reduktion von VII mit Natriumborhydrid. Zum sicheren Nachweis des Acetylrestes an C 17 wurde VII nach *Clemmensen* reduziert. Das erhaltene

⁵⁾ R. Lombard und R. Boesch, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 237, 733 (1953); R. Boesch, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 237, 1050 (1953).

⁶⁾ Umsetzungen von Pseudoammonium mit Aceton und Chloroform sind schon früher von H. Ziegenbein, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 234, 509 (1896); E. Schmidt, ibidem 255, 146 (1887); D. Bruns, ibidem 241, 644 (1903); I. Gadamer, ibidem 243, 25 (1905) beschrieben. Allerdings wurde in allen Fällen Alkali als Kondensationsmittel verwandt.

17-Propylspartein (IX) war mit einem durch Gignardierung von I erhaltenen IX identisch. Wurde Pinakolin analog Aceton verwandt, so entstand 17-Pinakolylspartein (X).

Man könnte auch annehmen, daß sich in I der Ring zwischen N 16 und C 17 öffnet unter Ausbildung einer C=O- und einer NH-Gruppe, wobei erstere mit den genannten Lösungsmitteln in Reaktion tritt und sich dann der Ring unter Wasseraustritt wieder schließt. Es gelang uns aber nicht, die ringoffene Form von I zu fassen.

Imoniumsalze sind der Grignardierung zugänglich. Daher wurden Alkyl- bzw. Arylmagnesiumverbindungen mit I bzw. seinen Perchloraten umgesetzt. Letztere wurden gewählt, um eine eventuell mögliche Ringöffnung, die bei I noch denkbar ist, auszuschließen. Erhalten wurden Methyl-(XI), Äthyl-(XII), Propyl-(IX) und Butylspartein (XIII), die ölig waren, aber gut kristallisierende Salze lieferten, und die kristallinen Phenyl-(XIV) und Benzylsparteine (XIV). XV reagierte nahezu neutral und lieferte als einzige Verbindung dieser Reihe keine Salze.

Beschreibung der Versuche

17-Hydroxylspartein (I)

83 g Sparteinbisulfat II, in 500 ccm Wasser gelöst, wurden unter Umschwenken mit einer Lösung von 50 g Chromtrioxyd und 90 g konz. Schwefelsäure in 500 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wurde etwa 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, langsam abgekühlt, 24 Stunden bei Raumtemperatur und dann noch 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dabei kristallisierte das Dichromat aus. Es wurde von der Kolbenwand abgekratzt und abgesaugt. Da sich das Salz beim Aufbewahren zersetzte, wurde es sofort alkalisch ausgeäthert. Fiel das Dichromat schmierig an, so wurde die Mischung nochmals erwärmt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein zähflüssiges, fast farbloses Öl (Ausbeute 19 g), das beim Erkalten im Exsikkator unter Stickstoff nach längerem Stehen kristallisierte. Schmp. 72—73° (aus Pentan).

$C_{15}H_{26}N_2O$ (250,37)	Ber.: C 71,95	H 10,47	N 11,19	O 6,39
	Gef.: » 71,91	» 10,70	» 11,25	» 6,38

Infrarotspektrum von I

Bei $2,92 \mu = 3425 \text{ cm}^{-1}$ ist eine OH-Bande sichtbar.

Platinsalz

I wurde in verd. HCl gelöst mit überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäurelösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde in konz. HCl in der Wärme gelöst. Beim Erkalten schieden sich feine Nadelchen ab. Zers.-Pkt. 270—272°.

Pikrat

I wurde in Äthanol gelöst mit wäßriger gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Auf dem Wasserbad wurde bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach dem Filtrieren und Erkalten der Lösung kristallisierten feine Nadelchen. Schmp. 153—155° (aus Äthanol-Wasser).

Monoperchlorat

19 g I wurden in 60 ccm Isopropanol gelöst mit 10 ccm Äther und dann mit 18- bis 20-ccm einer Lösung von Perchlorsäure (70%) in Isopropanol (1 + 1) bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das Perchlorat begann sofort auszukristallisieren. Nach dem

Stehen über Nacht wurden die Kristalle abgesaugt, mit Isopropanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 128—130°, Ausbeute 34 g.

Diperchlorat

I wurde in äthanolischer Lösung mit äthanolischer Perchlorsäurelösung (1 + 1) bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Das ölig abgeschiedene Diperchlorat kristallisierte nach längerem Stehen. Schmp. 230° Z. (aus siedendem Äthanol und Perchlorsäure).

$C_{15}H_{26}O_8N_2Cl_2$ (433,29)	Ber.: C 41,58	H 6,05	N 6,47	O 29,54	Cl 16,37
	Gef.: » 42,27	» 6,03	» 6,21	» 28,90	» 15,97

Infrarotspektrum des Diperchlorates von I

Bei $5,96 \mu = 1678 \text{ cm}^{-1}$ ist eine C=N-Bande zu erkennen.

Oxydation von I zu 17-Oxospartein (III)

5,8 g Monoperchlorat von I wurden in 35 g Wasser und 17 ccm 1n-Schwefelsäure gelöst mit einer Lösung von 22,4 g Kaliumhexacyanoferrat und 22,4 ccm 16%iger Natronlauge versetzt und anschließend 5—10 Minuten geschüttelt. Nach dem alkalischen Ausäthern hinterblieben 4 g farbloses Öl, das nach kurzer Zeit kristallin erstarrte. Schmp. 85—87° (Literatur 85—87°).

$[\alpha]_D^{25} = -10,0^\circ$, Tartrat Schmp. 243°, Pikrat Schmp. 182°. Diperchlorat Schmp. 257°. Der Mischschmelzpunkt mit 17-Oxospartein lag bei 87°.

Katalytische Hydrierung von I zu 1-Spartein (II)

4 g Monoperchlorat von I wurde in 75 ccm Eisessig gelöst mit 0,45 g Platinoxid als Katalysator mit Wasserstoff abgesättigt. Die berechnete Menge H_2 wurde in einer Stunde angelagert. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Eisessig i. V. abdestilliert und der Rückstand alkalisch ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dünnflüssiges Öl.

$[\alpha]_{20}^D = -16,6^\circ$ (1-Spartein = $-16,6^\circ$).

Monoperchlorat Schmp. 172—173° (Literatur Schmp. 172—173°).

17-Trichlormethylspartein (IV)

Das Dichromat des Chromsäureeinwirkungsproduktes wurde mit Chloroform alkalisch ausgeschüttelt und nach dem Trocknen das Lösungsmittel nicht restlos entfernt. Nach dem Abkühlen und Beginn der Kristallisation wurde der Rückstand mit Äthanol versetzt und etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden auf Eis gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 128—130° (aus Tetrahydrofuran oder Äther). Ausbeute 26 g aus 83 g Bisulfat von II.

$[\alpha]_D^{25} = -80,5^\circ$ (Chloroform).

$C_{16}H_{26}N_2Cl_3$ (351,75)	Ber.: C 54,63	H 7,16	N 7,96	Cl 30,24
	Gef.: » 54,26	» 7,21	» 7,85	» 30,08

17-Tribrommethylspartein (V)

5 g Diperchlorat von I wurden natronalkalisch mit 200 ccm Äther, in dem 3 g Bromoform gelöst waren, ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter öfterem Umschwenken wurde filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand erstarrte kristallin. Er wurde mit Aceton verrührt, abgesaugt und noch 2- bis 3mal mit Aceton gewaschen. Ausbeute 3,5 g stark lichtbrechende Kristalle, Schmp. 127—129°.

$[\alpha]_D^{20} = -58,3^\circ$ (Chloroform).

$C_{16}H_{26}N_2Br_3$ (485,12)	Ber.: C 39,61	H 5,19	N 5,78	Br 49,42
	Gef.: » 39,76	» 5,17	» 5,69	» 49,44

17-Trijodmethylspartein VI

5 g I wurden mit 200 ccm Äther, in dem 7 g Jodoform gelöst waren, ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde kurz mit Natriumsulfat getrocknet, sofort filtriert und abgedunstet. Der zum Teil pulverig gelbe Rückstand wurde sofort mit Aceton angerührt, das Aceton abgossen und der Rückstand mit Aceton zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich VI in derben gelben Kristallen ab. Schmp. 101—104°.

$$[\alpha]_D^{20} = -57,2^\circ \text{ (Chloroform).}$$

17-Acetonylspartein VII 17-(2'-oxo)-n propylspartein

a) I wurde in Aceton gelöst durch eine Aluminiumoxydsäule (standardisiert nach Brockmann) geschickt. Aus dem Eluat wurde das Aceton verdampft und der Rückstand in der doppelten Menge Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit 70%iger Perchlorsäurelösung bis zur sauren Reaktion versetzt. Das sich abscheidende Dipерchlorat wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und auf Ton getrocknet. Schmp. 227°.

$$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O} \cdot 2 \text{HClO}_4 \text{ (491,38)} \quad \text{Ber.: C 44,00 H 6,56 N 5,70 O 29,30 Cl 14,43}$$

$$\text{Gef.: } \gg 44,26 \gg 6,52 \gg 5,71 \gg 29,32 \gg 14,14$$

Infrarotspektrum von VII

Bei 5,84 $\mu = 1712 \text{ cm}^{-1}$ ist eine CO-Bande, bei 7,26 $\mu = 1377 \text{ cm}^{-1}$ eine CH₃-Bande sichtbar.

b) I wurde in Aceton gelöst und mit getrocknetem Natriumsulfat versetzt 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung wurde abfiltriert und nach dem Entfernen des Lösungsmittels wie bei a) beschrieben aufgearbeitet.

A. Katalytische Reduktion von VII zu 17-(2'-Hydroxy)-n-propylspartein (VIII)

10 g Dipерchlorat von I wurden in Wasser suspendiert und alkalisch mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand (5,5 g) wurde in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 0,24 g Platinoxid versetzt und mit Wasserstoff abgesättigt. (Angelagert 430 ccm, berechnet 450 ccm.) Nach Entfernen des Lösungsmittels und alkalischem Ausäthern hinterblieben 5,3 g zähflüssiges Öl.

$$[\alpha]_D^{17} = -17,7^\circ \text{ (Äthanol).}$$

Dipерchlorat

Das Öl wurde in Äthanol gelöst tropfenweise mit äthanolischer Perchlorsäurelösung (1 + 1) bis zur sauren Reaktion versetzt. Sofort fielen Kristalle aus. Schmp. 270° Z. (aus 50%igem Äthanol).

$$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O} \cdot 2 \text{HClO}_4 \text{ (493,38)} \quad \text{Ber.: C 43,82 H 6,95 N 5,68 O 29,19 Cl 14,37}$$

$$\text{Gef.: } \gg 43,52 \gg 7,02 \gg 5,72 \gg 28,90 \gg 14,46$$

Eine Probe des Dipерchlorates von VIII gab im Gegensatz zum Dipерchlorat von VII mit Salizylaldehyd in alkalischer Lösung keine Rotfärbung.

Phenylurethan von VIII

2,5 g Öl wurden in 5 g Phenylcyanat gelöst im Ölbad kurz auf 170° erhitzt. Das überschüssige Phenylcyanat wurde i. V. abdestilliert und der Rückstand mit 70 ccm Petroläther ausgekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung kristallisierten beim Stehen 1,8 g Urethan aus. Schmp. 123—126°.

$$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_2 \text{ (411,57)} \quad \text{Ber.: C 72,95 H 9,06 N 10,21 O 7,78}$$

$$\text{Gef.: } \gg 72,95 \gg 9,37 \gg 9,75 \gg 8,49$$

B. Reduktion von VII mit Natriumborhydrid zu VIII

1 g Dipерchlorat von VII wurde alkalisch zerlegt, der Ätherrückstand in verd. HCl gelöst und mit verd. Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dann wurde 1 g Natrium-

borhydrid hinzugefügt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde alkalisch ausgeäthert. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel entfernt und das entstandene Öl wie bei A beschrieben in das Dipерchlorat übergeführt. Schmp. 270°.



Reduktion von VII zu 17-n-Propylspartein IX

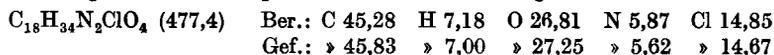
100 g geraspeltcs Zink wurden mit 10 g Sublimat, 5 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser versetzt 5 Minuten geschüttelt. Dann wurde vom Zink abdekantiert und dieses mit 75 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure übergossen. Anschließend wurden 19 g Dipерchlorat von I zugegeben. Die Mischung blieb zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei jeden Tag 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt wurden. Darauf wurde sie 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, vom Zink abfiltriert und i. V. bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und natronalkalisch ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein hellgelbes Öl.

Monoperchlorat

Das Öl wurde in Methanol gelöst mit Perchlorsäurelösung bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgeschiedene Monoperchlorat wurde abgesaugt. Schmp. 170° bis 172° (aus Methanol). Ausbeute 7,5 g.

Dipерchlorat

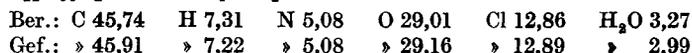
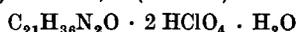
Die Mutterlauge des Monoperchlorates wurde eingeengt und bis zur stark sauren Reaktion mit Perchlorsäurelösung versetzt. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Schmp. 282° u. Z. Dunkelfärbung ab 250°. Ausbeute 1,5 g.



17-Pinakolylsparteин (X) 17-(2'-Dimethyl-3'-oxo-)butylsparteин

I wurde in Pinakolin gelöst durch eine Aluminiumoxydsäure (standardisiert nach Brockmann) geschickt. Das Pinakolinelat wurde verdampft und mit Perchlorsäurelösung bis zur sauren Reaktion versetzt. Das Dipерchlorat kristallisierte sofort. Schmp. 222° u. Z.

$$[\alpha]_D^{20} = -73,5^\circ \text{ (Äthanol).}$$



Platinsalz

X gibt auf Zusatz von überschüssiger Platinchloridchlorwasserstoffsäurelösung ein kristallines Platinsalz. Schmp. 244° Z.

17-Methylsparteин (XI)

0,731 g Magnesium wurden in einer Mischung von 4,27 g Methyljodid und 15 ccm absolutem Äther gelöst. In die Mischung wurden 5 g Perchlorat von I eingetragen und dann etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die Mischung blieb über Nacht stehen, wurde anschließend mit Wasser versetzt und alkalisch ausgeäthert. Der Ätherrückstand stellte ein schwach gelbes viskoses Öl dar. Kp 0,07—0,08 120° (Ölbad 162°).

$$[\alpha]_D^{20} = -69,3^\circ \text{ (Chloroform).}$$

Dipерchlorat

Das Öl wurde in Isopropanol gelöst mit überschüssiger Perchlorsäurelösung versetzt. Kristalle Schmp. 263° Z. Ausbeute 6,8 g.

17-Äthylspartein (XII)

Darstellung wie bei XI aus 3 g Äthyljodid, 0,5 g Magnesium, 10 ccm Äther und 3 g Dipерchlorat von I. Schwach gelbes, viskoses Öl, $Kp_{0,2}$ 146° (Ölbad 170°).

$[\alpha]_D^{20} = -71,5^\circ$ (Äthanol).

Dipерchlorat Schmp. 270—271° Z. Ausbeute 7,2 g.

$C_{17}H_{32}N_2Cl_2O_8$ (463,35)

Ber.: C 44,06 H 6,96 N 6,05 Cl 15,30 O 27,62

Gef.: » 44,63 » 6,70 » 6,10 » 15,20 » 27,57

17-Propylspartein (IX)

Darstellung analog XI aus 0,731 g Magnesium, 3,7 g Propylbromid und 5 g Perchlorat von I. Öl, $Kp_{0,4}$ 142° (Ölbad 180°)

$[\alpha]_D^{20} = -75,9^\circ$ (Chloroform).

Dipерchlorat Schmp. 280°. Ausbeute 7 g.

17-Butylspartein XIII

Darstellung analog XI aus 0,731 g Magnesium, 4,3 g Butylbromid und 5 g Perchlorat von I. Öl.

$[\alpha]_D^{20} = -70,6^\circ$ (Chloroform.)

Dipерchlorat Schmp. 258° Z. Ausbeute 7 g.

17-Phenylspartein XIV

a) Zu 0,8 g Magnesiumspänen wurden portionsweise 5 g Brombenzol in 13 ccm absolutem Äther gegeben. Um die Reaktion in Gang zu halten, wurde ein Jodkristall hinzugefügt und schwach erwärmt. Sobald sich das Magnesium bis auf einen kleinen Rest aufgelöst hatte, wurden nach und nach unter Umschwenken 3 g I in einigen ccm absolutem Äther gelöst hinzugefügt. Die braune Farbe der Lösung schlug dabei in hellgelb um. Nach kurzem Erwärmen blieb die Mischung über Nacht stehen und wurde anschließend alkalisch ausgeäthert. Der Ätherrückstand bildete ein sehr zähflüssiges schwach braunes Öl, das kaum basisch reagierte und keine kristallinen Salze bildete. Mit Äthanol versetzt schieden sich feine Kristalle ab. Schmp. 103—106° (Äthanol).

$[\alpha]_D^{18} = -79,4^\circ$ (Chloroform). Ausbeute 2,6 g.

$C_{21}H_{30}N_2$ (310,47) Ber.: C 81,24 H 9,74 N 9,02

Gef.: » 81,17 » 9,94 » 9,02

b) Analog XI aus 0,731 g Magnesium, 4,72 g Brombenzol, 5 g Perchlorat von I. Kristalle Schmp. 103—106°. Ausbeute 3,6 g.

17-Benzylspartein (XV)

Darstellung wie bei XI aus 0,731 g Magnesium, 3,8 g Benzylchlorid und 5 g Perchlorat von I. Der Ätherrückstand kristallisierte nach dem Aufnehmen in Äthanol. Schmp. 73—74°, Ausbeute 3,4 g.

$[\alpha]_D^{18} = -69,2^\circ$ (Chloroform). Dipерchlorat Schmp. 255°.