Jerzy Skolik, Halina Podkowińska

SOLE KOMPLEKSOWE STEREOIZOMERÓW SPARTEINY

Związki kompleksowe amin z metalami są znane i badane od dawna. Obecnie obserwuje się renesans tych badań, spowodowany z jednej strony rozwojem nowych technik badawczych, z drugiej zaś – ujawnieniem dotąd nieznanych, interesujących właściwości związków tego typu.

Obiektem niniejszego opracowania są związki kompleksowe sparteiny (I) oraz jej dwóch diastereoizomerów: α-izosparteiny (II) i β-izosparteiny (III), a także ich prostych pochodnych.

Sparteina, podobnie jak inne alkaloidy chinolizydynowe, występuje w roślinach należących do różnych rodzin grupy roślin motylkowych (Leguminosae). Stwierdzono, że miejscem biosyntezy tych alkaloidów są chloroplasty [1]. Natomiast dalsza rola, jaką pełnią alkaloidy w cyklu przemian biochemicznych, jest dotąd niewyjaśniona. Panuje powszechny pogląd, że alkaloidy tworzą sole z kwasami organicznymi występującymi w roślinach; obecnie stwierdza się, że mogą także tworzyć kompleksy z takimi metalami, jak magnez, wapń, miedź.

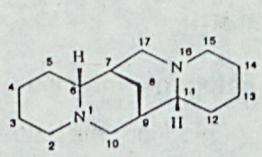
Podobnie jak wszystkie alkaloidy, sparteina wykazuje także działanie fizjologiczne w odniesieniu do organizmów wyższych.

Od 1870 r. do chwili obecnej sparteina jest stosowana jako lek wzmacniający działanie mięśnia sercowego oraz obniżający ciśnienie krwi [2]. Wiąże się to przypuszczalnie z możliwością oddziaływania na dynamiczną równowagę jonową w organizmach [3].

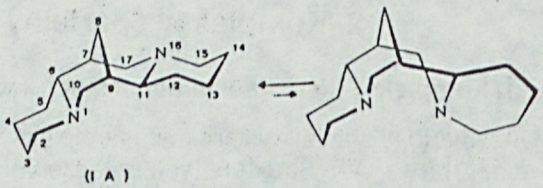
Badania tego typu są jednak dopiero zapoczątkowane. Znacznie lepiej poznano metody otrzymywania związków kompleksowych sparteiny in vitro, a także zbadano ich strukturę i właściwości chemiczne. Zwięzły przegląd literatury dotyczący tych badań zawiera niniejsze opracowanie.

1. Stereochemia sparteiny (I), α-izosparteiny (II) i β-izosparteiny (III)

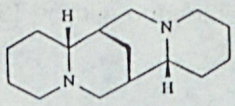
Sparteina i jej stereoizomery należą do alkaloidów bis-chinolizydynowych. Ich struktura, przedstawiona kolejno wzorami I, II i III, określona została



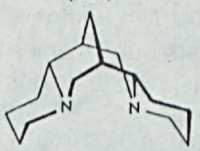
SPARTEINA (I)

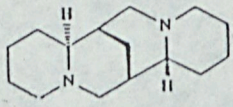


(I A)

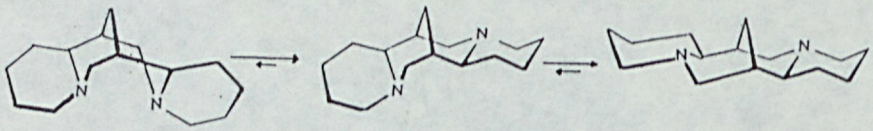


α'-IZOSPARTEINA (II)





β-IZOSPARTEINA (III)



(III A) (III B) (III C)

w wyniku licznych prac [4 i literatura tam cytowana]. Ustalono również, że jedynie α-izosparteina (II), której cząsteczkę stanowią dwa układy trans-chinolizydyny, nie ulega zmianom konformacyjnym. Natomiast sparteina (I), w skład cząsteczki której wchodzi jeden układ trans- i jeden układ cis-chinolizydyny, na skutek inwersji atomu azotu w układzie cis-chinolizydyny może występować w konformacji z łodzią w pierścieniu C (IA). Również ß-izosparteina, zawierająca w cząsteczce dwa układy cis-chinolizydyny, podatna jest na zmiany konformacyjne – związek ten w roztworze chloroformowym występuje w dynamicznej równowadze konformacyjnej

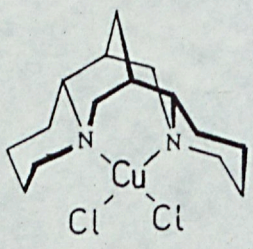
$$\text{IIIA} \rightleftharpoons \text{III B} \rightleftharpoons \text{III C}$$

z wyraźną przewagą konformeru III C [4].
Jak widać ze wzorów, w sprzyjających warunkach cząsteczki związku I, II i III mogą występować w konformacji pełnokrzesłowej, gdzie oba atomy azotu (N-1 i N-16) oddalone są w przestrzeni o około 3 Å. Stwarza to dogodne warunki do tworzenia specyficznych związków kompleksowych typu chelatowego, w których atom metalu koordynowany jest przez oba atomy jednej cząsteczki. Strukturalnie związki te są podobne do monokationów sparteiny, α-izo- i ß-izosparteiny [5].

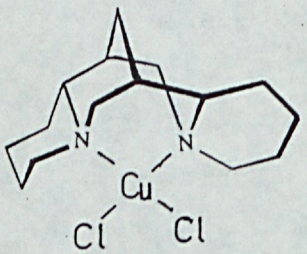
2. Kompleksy sparteiny z metalami

2.1. Kompleksy diastereoizomerycznych spartein z halogenkami miedzi

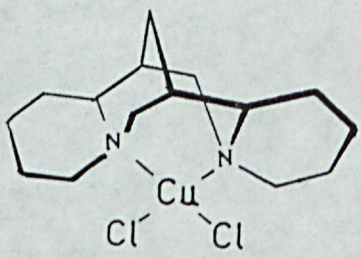
Otrzymano w stanie krystalicznym kompleksy I, II i III z chlorkiem miedziowym [3] (IV – VI). Strukturę tych połączeń określono na podstawie analizy widm UV i w zakresie widzialnym, widm w podczerwieni (NIR i FIR) oraz widma 1H-NMR. Przeprowadzone później badania rentgenograficzne [6] potwierdziły strukturę przedstawioną wzorem VI.



(IV)



(V)



(VI)

Należy zaznaczyć, że usiłowania przeprowadzenia syntezy kompleksów o innym molowym stosunku alkaloidu do $CuCl_2$ niż 1:1 zakończyły się niepowodzeniem, za co autorzy winią zawadę przestrzenną, którą stanowią zewnętrzne pierścienie układu bis-chinolizydynowego [3]. Zawada ta jest dobrze widoczna w IV i zmniejsza się przy przejściu od IV do V i VI.
Kompleksy IV, V i VI są rozpuszczalne w wodzie i ulegają w roztworze wodnym hydrolizie według schematu.

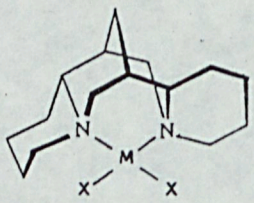
$$\text{alkaloid } CuCl_2 + 2H_2O \rightarrow \text{alkaloid } 2H^+ + 2Cl^- + Cu(OH)_2$$

Szybkość hydrolizy jest największa dla VI i spada w szeregu VI V IV, co jest związane z osłanianiem jonu centralnego kompleksu przez pierścienie alkaloidu, utrudniające penetrację przez cząsteczki wody.

Otrzymano też kompleksy I, II i III z bromkiem miedziowym i stwierdzono, że posiadają podobną budowę jak IV, V i VI [3].

2.2. Kompleksy sparteiny (I) z halogenkami metali grup przejściowych

Otrzymano kompleksy I z halogenkami Co", Ni", Zn", [7], które przedstawiają wzory VII – XI. Nie powiodły się natomiast próby otrzymania kompleksów I z nadchloranami, azotanami i tiocyjanianami wymienionych metali. Nie otrzymano również kompleksu sparteiny z $CrCl_3$ [7].



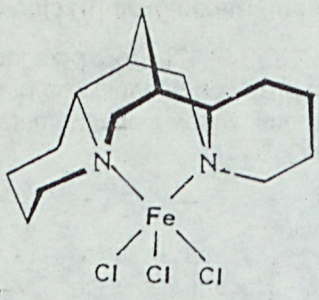
(VII) - (XI)

VII	M = Co	X = Cl
VIII	M = Co	X = Br
IX	M = Ni	X = Cl
X	M = Ni	X = Br
XI	M = Zn	X = Cl

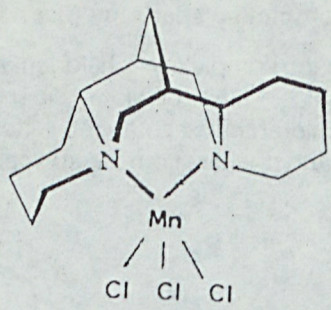
Wyznaczono momenty magnetyczne VII – XI i zmierzono ich widma elektronowe [7] co pozwoliło określić, że zarówno V jak i związki VII – XI posiadają quasi- tetraedryczną koordynację atomu metalu, a odchylenie od symetrycznego płaskiego modelu tetraedrycznego spowodowane jest:
1) dwoma różnymi parami ligandów (azot III-rzędowy i Cl lub Br),
2) nieekwiwalentnością N-1 i N-16 w cząsteczce sparteiny, gdzie N-1 znajduje się w układzie trans-, a N-16 w układzie cis- chinolizydyny [8].

W wyniku rentgenograficznej analizy VII określono, że wiązania N-1- Co--N-16 tworzą kąt 90,4°, a wiązania Co-N-1 i Co-N-16 różnią się długością (odpowiednio 2,068 i 2,040 Å) [8], co potwierdziło powyższe sugestie dotyczące nierównocenności N-1 i N-16. Dłuższe wiązanie łączy jon metalu z N-1, znajdującym się w układzie trans-chinolizydyny, którego pierścień jest zgięty w kierunku grupy $CoCl_2$, natomiast pierścień D (w którym znajduje się N-16 powiązany z atomem Co krótszym wiązaniem) odchyla się na zewnątrz od grupy $CoCl_2$. Takie ukierunkowanie pierścieni rzutuje na różnice w wielkości kątów wiązania N-Co-Cl : większy kąt tworzy wiązanie N-1-Co-Cl (123,1°), a mniejszy N-16 – Co-Cl (112,7°). Konfiguracja kompleksu jest zredukowana do pseudosymetrii C_2, a kąt pomiędzy płaszczyznami wiązań N-Co-N i Cl-Co-Cl wynosi 84°. Odległość pomiędzy N-1 i N-16 wynosi 2,90 Å i jest nieco większa niż w mononadchloranie sparteiny (a więc kiedy miejsce Co zajmuje H+ – wynosi ona tutaj 2,75 Å [9]). Związki VII – XI są trwałe w stanie stałym oraz w bezwodnych roztworach etanolowych i chloroformowych.
Kompleks sparteiny i $FeCl_2$ ulega utlenianiu w trakcie tworzenia się i posiada wzór $Sp\text{-}Fe^{III}Cl_3$ (XII), (gdzie Sp = sparteina). Podobnie dzieje się podczas reakcji sparteiny z $MnCl_2$. Otrzymany kompleks ma wzór $Sp\text{-}Mn^{III}Cl_3$ (XIII). Jest on prawdopodobnie polimerem, ponieważ nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Natomiast XII jest jedynie trwały w stanie stałym (w temperaturze pokojowej) – rozpuszczony w chloroformie ulega rozkładowi [7].

XII M = Fe X = Cl
XIII M = Mn X = Cl



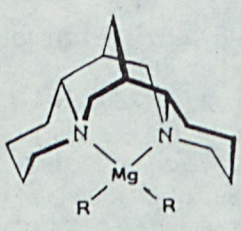
(XII)



(XIII)

2.3. Magnezoorganiczne kompleksy sparteiny

Sparteina (I) rozpuszczona w eterze etylowym – po podaniu ekwimolarnej ilości związku magnezoorganicznego: di-(2-metylobutylo)-magnezu tworzy kompleks, któremu przypisano wzór XIV [10].



(XIV) - (XVII)

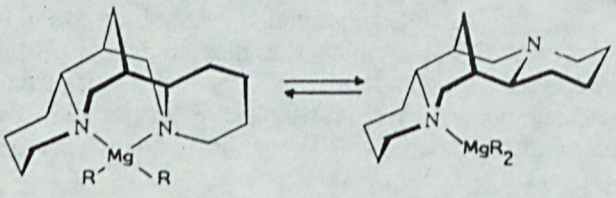
XIV R = $CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$

XV R = $CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_3$

XVI R = $CH_2 - C_6H_5$

XVII R = $CH_2 - CH = CH_2$

W tym kompleksie każda grupa alkilowa znajduje się w nieco innym otoczeniu, są więc magnetycznie nierównocenne. W widmie ^1H – NMR ich protony wykazują różne przesunięcia chemiczne. Dotyczy to zwłaszcza protonów grupy $Mg-CH_2-$, których widmo tworzy dwie składowe części AB dwóch układów ABX. W odróżnieniu od kompleksów innych amin ze związkami magnezoorganicznymi, XIV wykazuje niezykle powolną inwersję wiązania Mg-C i Mg – ligand (I), leżącą w skali czasowej ^1H-NMR. Podobne fenomeny wykazują di-neopentylo-, di-benzylo- i di-allilomagnezowe kompleksy sparteiny (odpowiednio XV, XVI i XVII).



(XVIII) (XIX)

W całym szeregu przemian, którym ulegają w roztworze magnezo- organiczne kompleksy amin (i także eterów), w przypadku kompleksów I zachodzi powolna wymiana ligandów spowodowana inwersją cząsteczki (XVIII - XIX) [11]. Należy podkreślić, że stała równowagi kompleksacji I z organometalicznymi połączeniami magnezu jest podobna do analogicznych stałych dla innych amin, a powolna wymiana ligandów kompleksu Sp-Mg-R2 jest spowodowana dynamicznymi właściwościami sparteiny [11].

2.4. Kompleksy α-izosparteiny, sparteiny i aminotlenku N-16 sparteiny z solami litu

Otrzymano kompleksy α- izosparteiny i sparteiny z chlorkiem i nadchloranem litu, trwałe w stanie stałym i roztworze chloroformowym [12]. Na podstawie wyników analizy elementarnej stwierdzono, że w utworzonych kompleksach stosunek kompleksów o innej stechimetrii nie powiodły się. Przypisano im więc wzory XX – XXIII.

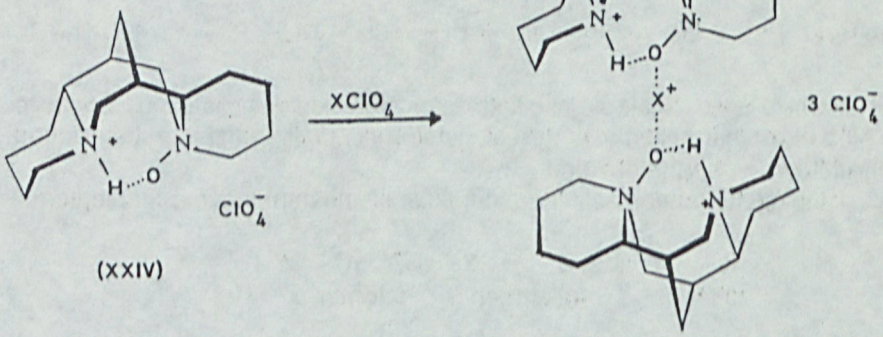


XX	R = Cl
XXI	R = $OClO_3$
XXII	R = Cl
XXIII	R = $OClO_3$

(XX) - (XXIII)

W trakcie badań nad protonowaniem N-16 – aminotlenku sparteiny stwierdzono, że addycja pierwszego protonu przebiega łatwo: tworzy się związek XXIV podobny do analogicznej monosoli N – tlenku α- izosparteiny. Addycja drugiego protonu do XXIV przebiega już odmiennie niż w przypadku monosoli N – tlenku α- izosparteiny, dając seskwinadchloran N-16 – aminotlenku sparteiny (XXV), w którym kation H + jest połączony międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym z tlenem aminotlenkowym [13].

XXV R = H^+
XXVI R = Li^+



(XXIV)

(XXV) - (XXVI)

Jeśli sól XXIV zada się roztworem $LiClO_4$, tworzy się XXVI, w którym kation litowy kompleksuje dwie cząsteczki aminotlenku sparteiny [14]. Kompleks ten jest trwały w stanie stałym, lecz – jak dowiodły badania 1H-NMR – w odróżnieniu od XXV, zarówno w roztworze acetonowym, jak i w acetonitrylu tworzy się monokation XXIV. Dowodzi to, że międzycząsteczkowe wiązania litowe są znacznie słabsze niż wodorowe [14].
Nie powiodły się próby otrzymania kompleksu aminotlenku N-16 – sparteiny z nadchloranem litu, czyli związku analogicznego do XXIV, gdzie w miejscu H^+ byłby Li^+ [13].

3. Właściwości kompleksów sparteiny

Barwne kompleksy sparteiny były od dawna stosowane w analizie kationów [15] – i odwrotnie, kompleksy takie wykorzystywano także w celu oznaczania aminy. Znana reakcja z odczynnikiem Dragendorffa polega na tworzeniu pomarańczowego kompleksu aminy z jodobizmutanem potasu [16]. Z odczynnikiem tym sparteina tworzy kompleksy prawdopodobnie w stosunku molowym 2:1 [17]. Opisano metodę kolorymetrycznego oznaczania sparteiny skompleksowanej z $Co(CSN)_2$ [18].
Warto także zaznaczyć, że reakcja odwodorowania sparteiny oraz innych cyklicznych amin III – rzędowych octanem rtęciowym zostaje zapoczątkowana utworzeniem kompleksu, którego budowa steryczna rzutuje na szybkość reakcji [19 – 21].

Jeszcze ciekawsze z chemicznego punktu widzenia są katalityczne właściwości niektórych kompleksów sparteiny. Kompleks n-butylo-lit – sparteina (1:1) stosowany był jako bardzo aktywny katalizator w reakcji polimeryzacji etenu, przebiegającej w łagodnych warunkach. Kompleks ten okazał się lepszym katalizatorem niż butylolit skompleksowany z innymi diaminami na przykład N,N,N',N', – tetrametylenodiaminą. Otrzymany produkt (o masie cząsteczkowej około 1370) charakteryzuje się całkowitą linearnością łańcuchów polimeru oraz postacią krystaliczną [22]. Stwierdzono, że jedna cząsteczka katalizatora uczestniczy w utworzeniu około 14 moli polimeru. Polimeryzacja nie zachodzi, jeśli w powyższej reakcji zastąpi się eten wyższymi olefinami – przebiega wtedy trans-metalacja, przy czym metal zostaje podstawiony w pozycji allilowej.
Na przykład kompleks n- butylolit- sparteina reagując (w roztworze heksanowym) z propenem daje krystaliczny kompleks allilolit-sparteina [22]:

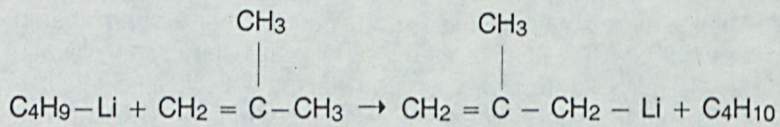
$$C_4H_9Li - Sp + CH_2 = CH - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - Li - Sp + C_4H_{10}$$

Ten kompleks nie nadaje się jako katalizator z powodu swej nierozpuszczalności. Przebadano natomiast szereg reakcji telomeryzacji z udziałem katalizatora alkilolitowo – sparteinowego.

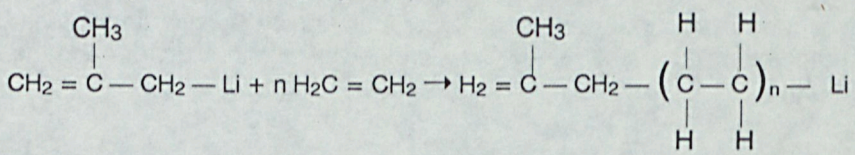
Reakcje telomeryzacji charakteryzują się następującym przebiegiem:

$$\underset{\text{telogen}}{X - Y} + n\,\underset{\text{taksogen}}{Z} \rightarrow \underset{\text{telomer}}{X - ZX_n - Y}$$

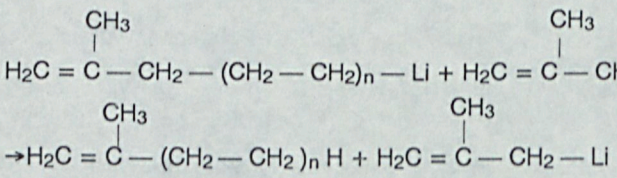
Katalizator stosowany w takich reakcjach musi mieć zdolność do powiększenia cząsteczki taksogenu i do ponownego związania się z cząsteczką telogenu [23]. n- Butylolit i sparteina, rozpuszczone w izobutenie (telogen) reagują z etenem dając jako główny produkt 2-metylo-1-penten i jego homologi, zaś zastosowanie jako telogenu cis-2- , trans-2- i 1-butenu prowadzi do mieszaniny 3- metylo- 1-pentenu, 2- heksenu i ich homologów [22]. Niewątpliwie w reakcjach tych najpierw zachodzi metalacja olefiny, przy czym ulega tej reakcji izobuten – z uwagi na preferowaną możliwość podstawienia atomu litu w pozycji allilowej



Następny etap reakcji jest właściwą telomeryzacją, przy czym stosowany katalizator ma równocześnie zdolność rozwijania polimeryzacji etenu (o czym była mowa powyżej)



po czym następuje znowu transmetalacja i utworzenie cząsteczki telomeru: Ostatni związek – kompleks izobutenolitu ze sparteiną może reagować z dalszymi cząsteczkami etenu [22].



Reakcja benzenu z etenem wobec butylolitu jako katalizatora prowadzi do związków typu $C_6H_5 - (CH_2 - CH_2)_nH$ poprzez następujące etapy pośrednie:7

$$C_4H_9 - Li + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - Li + C_4H_{10} \quad (1)$$

$$C_6H_5 - Li + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - Li \quad (2)$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - Li + (n - 1)\, C_2H_4 \rightarrow C_6H_5 - (CH_2 - CH_2)_n - Li \quad (3)$$

$$C_6H_5 - (CH_2 - CH_2)_n - Li + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - (CH_2 - CH_2)_nH + C_6H_5 - Li \quad (4)$$

We wszystkich tych reakcjach połączenie organolitowe jest bardzo silnie

powiązane w kompleks ze sparteiną. Brak sparteiny powoduje, że nie zachodzi ani transmetalacja (1), ani addycja etenu (2 i 3).
Skoordynowanie alkilo – czy arylolitu ze sparteiną powoduje „rozmycie polaryzacji" wiązania C – Li i w konsekwencji jego osłabienie. Tworzy się więc reaktywny karboanion związany z litem w parę jonową [23].
Katalizator n – butylolitowo – sparteinowy był stosowany w reakcji asymetrycznego rozerwania pierścienia podstawionego geminalnego dibromocyklopropanu, która prowadzi do otrzymania optycznie czynnych allenów [24].
W asymetrycznej syntezie karbionoli, w której substratami reakcji były: benzaldehyd, keton fenyl oetylowy lub ester etylowy kwasu benzoilomrówkowego, stosując katalizator n-Ebutylolit – (-) sparteina otrzymano odpowiednio (R)-1-fenylo-1-pentanol, (S) – 2-fenylo-2-heksanol oraz ester etylowy kwasu (S) –2-hydroksy-2 -fenylokapronowego, natomiast przy użyciu jako katalizatora kompleksu bromek etylomagnezowy – (-) sparteina z tych samych substratów otrzymano odpowiednio (R) – 1-fenylo-1-propanol, (±) 2-fenylo-2-butanol i ester etylowy kwasu (S) -2-hydroksy-2-fenylomasłowego. Optyczna czystość uzyskanych asymetrycznych karbinoli była znacznie wyższa niż otrzymanych w reakcji z odczynnikiem Grignarda [25].
Celem dalszego zwiększenia działania katalitycznego trwają prace nad uzyskaniem nowych pochodnych kompleksów sparteinowych; ostatnio otrzymano kompleks litowo – sparteinowy zawierający jako ligandy arylopochodne fosfin [26].

Literatura

1. K.Mothes, H.R.Schütte, M.Luckner (1985) : *Biochemistry of Alkaloids.* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, p. 151.
2. A.Rumińska, A.Ożarowska (1990) : *Leksykon roślin leczniczych.* Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, p. 537.
3. E.Boschmann, L.M.Weinstock, M.Carmack (1974) : *Metal Complexes of the Three Sparteine Diastereoisomers. Properties and Reactivities of the Copper II Derivatives.* Inorg. Chemistry **13**, 1297.
4. J.Skolik, H.Podkowińska, P.Pietrzak, U.Majchrzak-Kuczyńska (1989) : *Badanie ^{13}C-NMR pochodnych chinolizydyny i bis-chinolizydyny.* Osiągnięcia Chemii i Techn. Org., Seria Chemia nr 57 UAM Poznań, p. 171.
5. J.Skolik, H.Podkowińska (1991): *Structural Investigations on Mono — and Diperchlorates of Sparteine and ist Stereoisomers by ^{13}C-NMR Spectroscopy.* Zesz. Nauk. AE w Poznaniu , Seria I No 198, 109.
6. L.S.Childers, K.Folting, L.L.Merrnitt, W.E.Streib (1975) : *Crystal Structure of β-izosparteine $CuCl_2$.* Acta Cryst. **B31**, 924.
7. S.F.Mason, R.D.Peacock (1973) : *Complexes of Some First-row Transition Elements with* (-) -Spartein. J.C.S.Dalton, p. 226.
8. R.Kuroda, S.F.Mason (1977) : *Crystal and Molecular Structure of Dichloro [(-) sparteine] cobalt (II).* J.C.S.Dalton, p. 371.
9. T.Borowiak – prywatna informacja.
10. G.Fraenkel, C.Cottrell, J.Ray (1971) : *Sparteine, a Ligand for Magnesium in Organometallics: Nuclear Magnetic Resonance Studiesof Exchange.* Chemical Comm. **7**, 273.
11. G.Fraenkel, B.Applemen, J.G.Ray (1974) : *Keintic of di-neopen-tylmagnesium Complexation with L-Spartein.* J.Am.Chem.Soc. **96**, 5113.
12. J.Skolik, U.Majchrzak-Kuczyńska, M.Wiewiórowski (1978) : *Further Studies on the Stereo-*

chemistry of Sparteine Isomers and Derivatives IV. The Structure of Sparteine and α-Isosparteine Complexes with Lithium Salts. Bull. Acad. Polon. Sci. Seria Sci. Chim. **26**, 741.
13. P.Baranowski, J.Skolik, M.Wiewiórowski (1964) : *Spectroskopische Untersuchungen der Kationenstruktur einiger diamin N-Oxyde von anomal starker Basizität. Neue Beispiele sehr starker unsymmetrischer Wasserstoffbindungen.* Tetrahedron **20**, 2383.
14. J.Skolik, K.Łangowska, M.Wiewiórkowski (1972) : *Further Studies on the Chemistry and Structure of N-oxides of Sparteine and its Derivatives. II. Synthesis, Structure and Oroperties of Sparteine-$N_{(16)}$-oxide Sesquiperchlorate Containing One Lithium Bond:Bull.* Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **20**, 383.
15. F.J.Welcher (1948) : *Organic Analytical Reagents.* vol.4. Van Nostrand, Princeton N.Y., p. 243.
16. L.Cappelli (1924) : *Kaliumwismutjodid (Dragendorffs Reagent) ein Fällungsmittel für Alkaloide.* Z. anal. Ch. **33**, 184.
17. M.Bobtelsky, M.M.Cohen (1960) : *Reaktion Zwischen Alkaloiden und Wismuthjodid, die gebildeten Verbindungen und ihre analitische Anwendung.* Anal. Chim. Acta **22**, 270.
18. J.Deltombe (1962) : *Anwendung der Komplexe auf Basis von Kobaltrhodanit zur Bestimmung der Alkaloide.* J. Pharmac. Belg. N. S. **17**, 236.
19. N.J.Leonard, A.S.Hay, R.W.Fulmer, V.Gash (1955) : *Ungesättigte Amine. 3.Mitt. Enführung einer α, ß-Doppelbindung mittels Mercuriacetats :* $^{1.10}$ *-Dehydrochinolizidin.* J. Chem. Am. Soc. **77**, 439.
20. N.J.Leonard, R.W.Fulmer, A.S.Hay (1956) : *Ungesättigte Amine. 7. Mitt. Einführung von α, β-Doppelbindungen mittels Mercuriacetats : Methylchinolizdin.* J. Chem. Am. Soc. **78**, 3457.
21. N.J.Leonard, L.A.Miller, P.D.Thomas (1956) : *Ungesättigte Amine. 8. Mitt. Dehydrierung und Hydroxylierung von 1-Methyldekahydrochinolin mittels Mercuriacetats.* J. Chem. Am. Soc. **78**, 3463.
22. G.G.Eberhardt, W.R.Davis (1965) : *Polymerization and Telomerization Reaction of Olefins with a Tertiary Amine—Coordinated Lithiumalkyl Catalyst.* J. of Polymer Science. Part **A3**, 3753.
23. G.G.Eberhardt, W.A.Butte (1964) : *A Catalytic Telomerization Reaction of Ethylene with Aromatic Hydrocarbons.* J. Org. Chem. **29**, 2928.
24. H.Nozaki, T.Aratani, R.Noyari (1968) : *Asymmetric Ring Opening of gem-Dibromocyclopropanes Leading to Allenic Hydrocarbons.* Tetrahedron Letters, s. 2087.
25. H.Nozaki, T.Aratani, T.Toraya (1968) : *Asymmetric Carbinol Synthesis by Means of (-) — Sparteine — Modified Organometallic Reagents.* Tetrahedron Letters **38**, 4097.
26. T.L.Byrne (1989) : *Synthesis of Á-, ß-phosphorous functionalized alkyllithium species; X-ray structures of* [Li(lig) $(CH_2PMeR]_2$ — where lig = NNN'N' *tetramethylendiamine with* R= Me or Ph or lig = *(-) -sparteine with R=Ph.* J.Chem. Soc. Dalton Trans, s. 105.

Jerzy Skolik, **Halina Podkowińska**

SOLE KOMPLEKSOWE STEREOIZOMERÓW SPARTEINY

SUMMARY
Sparteine and its diastereoisomers may adopt an all-chair form which favors the formation of complex salts of the chelate type. Literary informations are presented on the structure and properties of the complexes of sparteine, α-isosparteine, β-isosparteine and N-16 sparteine aminooxide with metal salts and those of organomagnesium sparteine complexes. The latter complexes are used as catalysts in polymerization reactions, telomerization and some asymmetric syntheses. Coloured sparteine complexes are used for analytical purposes.
Complex sparteine salts probably take part in biochemical processes occuring in living organisms, however their actual role has not been elucidated this far.

РЕЗЮМЕ
Спартеин и его диастереоизомеры способны приобретать полную креслообразную конформацию, что создает благоприятные условия для образования комплексных солей хелатного типа. Дана литературная информация по строению и свойствам комплексов

S.96
5.97
5.98
515

спартеина, α-изоспартеина, β-изоспартеина N-16 аминоокиси спартеина с солями металлов, а также магнийорганических комплексов спартеина. Последние используются как катализаторы в реакциях полимеризации, теломеризации и в некоторых асимметрических синтезах. Цветные комплексы спартеина применяются для аналитических целей.

Комплексные соединения спартеина выполняют, по-видимому, некоторую роль в биохимических преобразованиях, происходящих в живых организмах, но эта роль пока еще не выяснена.

S 11



BIBLIOTEKA GŁÓWNA
AKADEMII EKONOMICZNEJ
215877
001-215877-00-0

AKADEMIA EKONOMICZNA W POZN

Zeszyty Naukowe – Seria I

Ostatnio ukazały się następujące prace:

- Papers of fuzzy sets and their applications, pod red. J. Albrychta, ZN s. I nr 187, s. 93
- Prace Instytutu Cybernetyki Ekonomicznej, pod red. J. Albrychta i Z. Czerwińskiego, ZN s. I nr 189, s. 183
- Studia nad współczesną gospodarką kapitalistyczną, pod red. M. Rekowskiego, ZN s. I nr 197, s. 102
- Prace z zakresu towaroznawstwa i chemii, pod red. A. Koziołowej i J. Skolika, ZN s. I nr 198, (praca w j. angielskim), s. 141
- Studia ekonomiczno-finansowe z działalności socjalno-kulturalnej (3), pod red. J. Wierzbickiego, ZN s. I nr 199, s. 144

W druku znajdują się:

- Ekonomiczno-finansowe uwarunkowania samorządu lokalnego, pod red. E. Denek, J. Sobiecha, J. Wierzbickiego, ZN s. I nr 203
- Planowanie w zreformowanej gospodarce polskiej, pod red. B. Gruchmana i J. Tarajkowskiego, ZN s. I nr 201
- Gospodarka lokalna w warunkach samorządności, pod red. B. Gruchmana i D. Śniegowskiej, ZN s. I nr 205

Książki można nabyć w Punkcie Kolportażu
w Poznaniu, al. Niepodległości 10, tel. 699-261
kuły Papiernicze i Skrypty", ul. Dożynkowa 9 G (
Prenumeratę prowadzi: ORPAN (Pałac Kultur
tel. 200-211 w. 25-16), oraz ARS POLONA (Ma
Warszawa, tel. 261-201) oraz Wydawnictwo U
al. Niepodległości 10, tel. 699-261 w. 11-86).