

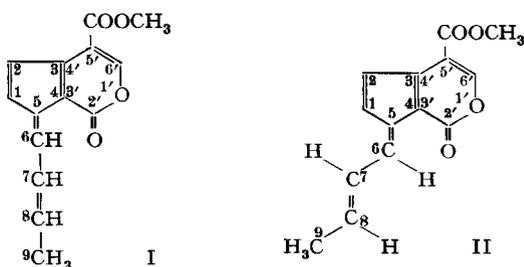
164. Die Struktur des Fulvoplumierins

von G. Albers-Schönberg, W. v. Phillipsborn, L. M. Jackman und H. Schmid

(12. V. 62)

Fulvoplumierin wurde aus *Plumeria acutifolia*¹⁾ und *Pl. rubra var. alba*²⁾ isoliert. Dem orangefärbten Naturstoff konnte auf Grund von chemischen Abbaureaktionen die Konstitution I zugeschrieben werden³⁾. Die Konfigurationen der $\Delta^{5,6}$ - und $\Delta^{7,8}$ -Doppelbindungen blieben unbestimmt.

Die Analyse des 60 Mc-NMR.-Spektrums⁴⁾ (Fig. 1) des Naturstoffes bestätigt Formel I und ermöglicht die Aufstellung der vollständigen Strukturformel II.



Die Methylestergruppierung zeigt ein Singlett bei 231 c/s (3 H). Ein weiteres, einem Proton entsprechendes Singlett bei 491 c/s wird dem Vinylproton an C-6' zugeschrieben⁵⁾. Ein Dublett bei 119 c/s (3 H; $J = 5,5$ c/s) stammt von der Methylgruppe an C-8.

Die fünf verbleibenden Vinylprotonen geben Anlass zu drei deutlich getrennten Signalgruppen:

1. Ein Dublett bei 472 c/s wird dem Proton an C-6 zugeordnet. Die ungewöhnliche Lage dieser Vinylabsorption ist durch den Einfluss der koplanaren diamagnetisch anisotropen Pyrongruppierung bedingt, denn 6-Äthylfulven, dessen Synthese, Reinigung und NMR.-Spektrum im folgenden beschrieben werden, zeigt keine Absorption oberhalb 395 c/s. Hieraus folgt die angegebene Konfiguration der $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung.

6-Methyl-⁶⁾ und 6-Äthylfulven⁷⁾ wurden in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren beschrieben. Wir erhielten erst auf folgende Weise Lösungen von reinem 6-Äthylfulven, wobei ausschliesslich in O_2 -freier Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde: 7,50 g Cyclopentadien und 2,16 g Propionaldehyd wurden in Gegenwart von 4,20 g Kalium-*t*-butylat bei -20° in abs. Pentan

1) A. GRUMBACH, H. SCHMID & W. BENCZE, *Experientia* 8, 224 (1952).

2) G. ALBERS-SCHÖNBERG & H. SCHMID, *Helv.* 44, 1447 (1961).

3) H. SCHMID & W. BENCZE, *Helv.* 36, 205, 1468 (1953).

4) Aufgenommen mit einem VARIAN-A-60-(Mc)-Spektrometer in $CDCl_3$; chemische Verschiebungen in c.p.s. relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard.

5) Das entsprechende Proton in Plumericin²⁾ erscheint bei 446 c/s.

6) J. THIEC & J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 366; J. C. WOOD, R. M. ELOFSON & D. M. SAUNDERS, *Analyt. Chemistry* 30, 1339 (1958).

7) G. H. MCCAIN, *J. org. Chemistry* 23, 632 (1958).

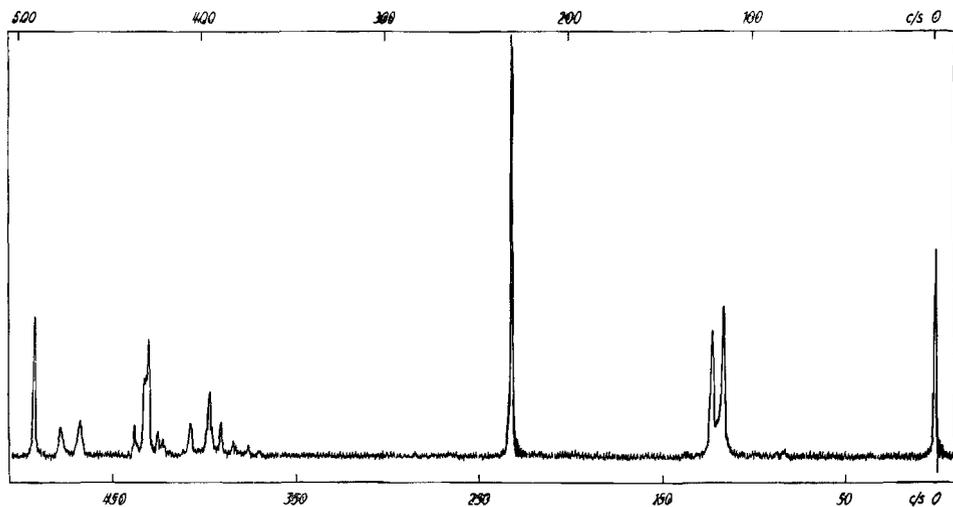


Fig. 1. NMR.-Spektrum von Fulvoplumierin

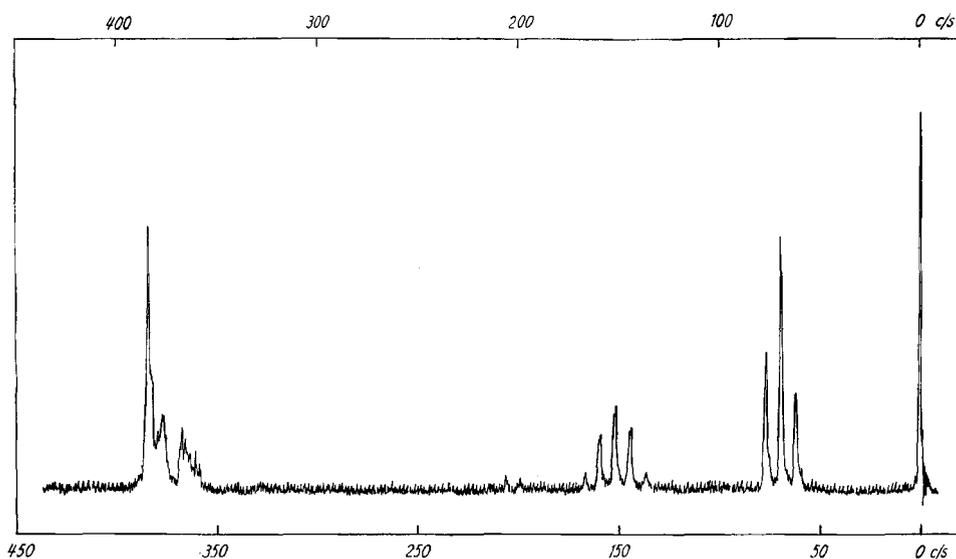


Fig. 2. NMR.-Spektrum von 6-Äthylfulven

während 3 Min. kondensiert. Nach Waschen mit eiskalter NaHCO_3 -Lösung, Wasser und gesättigter NaCl -Lösung, Trocknen über MgSO_4 in der Kälte und Filtration wurde bei 0° im Vakuum eingedampft und der Rückstand in CCl_4 über 80 g Kieselsäure⁸⁾ filtriert. Das Filtrat wurde wieder bei 0° im Vakuum eingedampft und der Rückstand in Pentan an 18 g Kieselsäure chromatographiert. Vor einer orangegefärbten Zone wurde eine gelbgefärbte eluiert, deren UV.-Spektrum (in Pentan) Maxima bei 254 und 357–360 $m\mu$ ($\Delta \log D = 1,680$) zeigte. Durch mehrfaches Ab-

⁸⁾ Kieselgel nach L. L. RAMSEY & W. I. PATTERSON, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists 31, 139 (1948); vgl. ²⁾.

dampfen mit reinstem CCl_4 bei 0° im Vakuum erhielt man eine Lösung des reinen 6-Äthylfulvens in Tetrachlorkohlenstoff, geeignet zur Aufnahme des NMR.-Spektrums (Fig. 2). Dieses zeigt ein Methyltriplett bei 70 c/s ($J = 7,5$ c/s); ein Quintuplett mit gleicher Kupplung ($J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} \approx J_{\text{CH}_2/\text{CH}}$) bei 152 c/s für die Methylengruppe; ein Multipllett (5 H) bei 350–395 c/s für die vinyllischen Protonen. Die Abwesenheit von Cyclopentadien folgt aus dem Fehlen seines Methylensignals bei 173 c/s.

2. Ein Quartettstruktur zeigendes Multipllett (2 H), zentriert bei 430 c/s, wird den beiden Ringprotonen an C-3 und C-4 zugeordnet.

3. Die beiden Protonen an C-7 und C-8 liefern erwartungsgemäss ein sehr komplexes Multipllett (2 H; 370–415 c/s), welches durch Anwendung der Proton-Proton-«spin-decoupling»-Technik⁹⁾ analysiert wurde. Entkopplung mit den Methylprotonen vereinfacht dieses Multipllett zu einem Signal, welches als *AB*-Teil eines *ABX*-Spektrums erscheint. Hieraus liefert die allylische Feinaufspaltung zeigende Dublett des Protons an C-8 direkt die Kupplungskonstante der Protonen an C-7 und C-8: $J_{\text{H,H}} = 13,9 \pm 0,7$ c/s. Die korrekte Zuordnung der Vinylprotonensignale wird bestätigt durch Entkopplung der Protonen an C-7 und C-8 mit dem Proton an C-6, welches nunmehr als Singlett erscheint. Die hohe Kupplungskonstante für die Protonen an der $\Delta^{7,8}$ -Doppelbindung macht deren *trans*-Konfiguration sehr wahrscheinlich¹⁰⁾.

Die Tatsache, dass die Vinylprotonen an C-7 und C-8 sehr ähnliche chemische Verschiebungen zeigen, bestätigt die oben abgeleitete Konfiguration der $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung¹¹⁾.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS bestens für die gewährte Unterstützung.

SUMMARY

The stereochemistry of fulvoplumierine has been deduced from the proton-magnetic-resonance spectra of the natural product and 6-ethyl-fulvene as a model compound.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich
Imperial College of Science and Technology, London

⁹⁾ D. W. TURNER, J. chem. Soc. 1962, 847.

¹⁰⁾ In monoalkyl-substituierten Äthylenen übersteigt die Kupplungskonstante der *cis*-ständigen Protonen den Wert von 11 c/s nicht. J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, p. 242, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1959.

¹¹⁾ Bei umgekehrter Konfiguration der $\Delta^{5,6}$ -Doppelbindung würde man wegen der Beeinflussung des Protons an C-7 durch die Pyroncarbonylgruppe dessen Signal bei wesentlich tieferen Feldstärken als das des Protons an C-8 finden. Vgl. die Spektren von *trans-trans*- und *trans-cis*- β -Methylmuconsäure-dimethylester; J. A. ELRIDGE, J. chem. Soc. 1959, 474.