

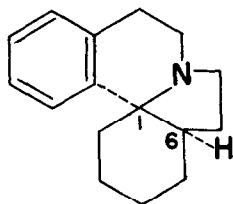
ZUR STEREOCHEMIE DER ERYTHRINANE

A. Mondon and K. F. Hansen¹

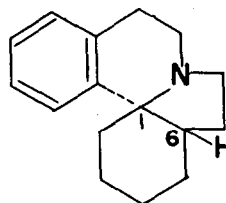
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Received 25 May 1960)

DIE Stereochemie der Erythrinane, die durch Hydrierung der aromatischen Erythrina-Alkaloide oder durch Totalsynthese gewonnen werden, ist noch wenig erforscht. Nach der Theorie können zwei Razemate auftreten, die sich vom 1.6-cis- und 1.6-trans-Erythrinan ableiten:



1,6-*cis*-



1,6-*trans*-

Erythrinan

Eine wichtige Beziehung besteht zwischen dem Methyläther des Hexahydroapoerysodins,² einem Umwandlungsprodukt der Alkaloide, und dem synthetischen 15.16-Dimethoxy-erythrinan,^{3,4} die der gleichen sterischen Reihe angehören.⁵

¹ Auszug aus der Dissert. Univ. Kiel 1960.

² M. Carmack, B.C. McKusick u. V. Prelog, Helv. Chim. Acta. 34, 1601 (1951).

³ B. Belleau, Chem. & Ind. 410 (1956); Canad. J. Chem. 35, 651 (1957).

⁴ A. Mondon, Angew. Chem. 68, 578 (1956); Chem. Ber. 92, 1461 (1959).

⁵ V. Boekelheide, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3955 (1959).

Aus Modellbetrachtungen an den natürlichen Alkaloiden hat Prelog⁶ geschlossen, dass in ihren hydrierten Abkömmlingen, zu denen auch die oben genannte Verbindung gehört, wahrscheinlich trans-verknüpfte Erythrinane vorliegen. Diese sinnvolle Zuordnung war bisher die Grundlage sterischer Betrachtungen.

Neue Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die synthetischen Basen der Reihe des 1,6-cis-Erythrinans angehören. Diese Aussage stützt sich auf folgende Experimente.

In Analogie zu einer bereits veröffentlichten Synthese⁷ wurde über das Enol-lactam I das Hydroxy-lactam II gewonnen, aus dem durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure der pentacyclische Äther III entsteht. Diese Verbindung lässt sich im Modell⁸ ohne wesentliche Verzerrung der Ringe aufbauen, wenn der Indolteil der Molekel cis-verknüpft ist und sein Sechsring in der Wannenform vorliegt.

Die Aufspaltung der Oxydbrücke des Äthers III gelingt mit Acetanhydrid-Toluolsulfonsäure⁹ ohne Änderung der Konfiguration am C-Atom 6. Es werden nach der Verseifung die ungesättigten Hydroxy-lactame IV und V isoliert, die bei ihrer Hydrierung die gesättigte Verbindung VI liefern. Sie ist identisch mit dem schon früher dargestellten Hydrierungsprodukt vom Schmp. 161° aus dem Enol-lactam IX.⁷

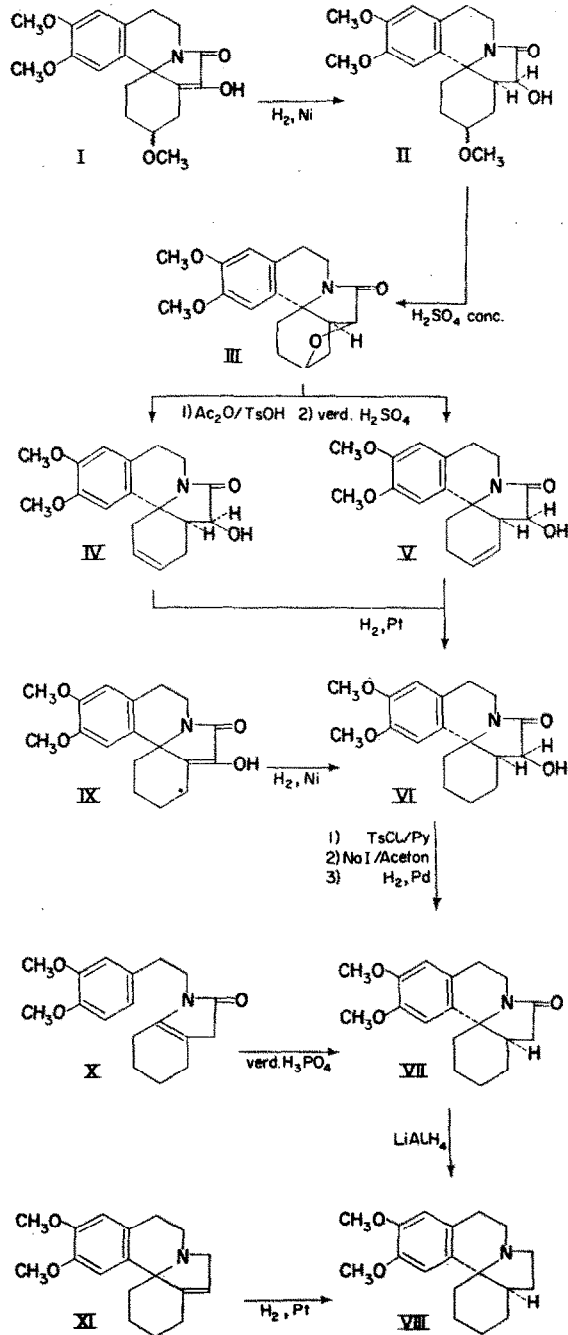
Die Hydroxy-Gruppe von VI lässt sich über das Tosylat und Iodid durch

⁶V. Prelog, Angew. Chem. 69, 33 (1957).

⁷A. Mondon, Angew. Chem. 70, 406 (1958); Liebigs Ann. 628, 123 (1959).

⁸Dreiding-Stereomodelle, W. Büchi, Flawil (Schweiz).

⁹Zur Methode vgl. C. Djerassi, O. Halpern, G.R. Pettit u. G.H. Thomas, J. Org. Chem. 24, 1 (1959).



anschliessende Reduktion leicht entfernen. Das Reaktionsprodukt VII ist wiederum bekannt und identisch mit dem Lactam vom Schmp. 118°, das durch Ringschluss z.B. aus der Vorstufe X erhalten wird.¹⁰ Da von VII aus die Brücke über das 15.16-Dimethoxy-erythrinan zum Hexahydro-apoerysodin-methyl-äther schon geschlagen ist, müssen diese Basen - entsprechend VIII - als Derivate des 1.6-cis-Erythrinans formuliert werden. Schon früher wurde gefunden, dass die Base VIII auch bei der Hydrierung der ungesättigten Base XI entsteht.⁷

Kürzlich haben Prelog et al.¹¹ auf einem ganz anderen Weg für das synthetische 15.16-Dimethoxy-erythrinan-ol-(3) ebenfalls die 1.6-cis-Struktur bewiesen. Da auch das von Belleau¹² zuerst dargestellte "Erythrinan" nach unserer Untersuchung das 1.6-cis-Erythrinan ist, fügen sich alle Ergebnisse harmonisch zusammen. Das Gesamtbild lässt erkennen, dass bei den bekannten Totalsynthesen und durch Hydrierung stets cis-verknüpfte Erythrinane gebildet werden.

trans-Erythrinane sind nach unseren Erfahrungen schwer zugänglich, wir sind damit beschäftigt, die Eigenschaften dieser Verbindungen näher kennen zu lernen.

Unser Dank gilt der Research Corporation New York und dem Fonds der Chemischen Industrie, die uns Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt haben.

¹⁰ A. Mondon, Chem. Ber. 92, 1472 (1959).

¹¹ V. Prelog, A. Langemann, O. Rodig u. M. Ternbah, Helv. Chim. Acta 42, 1301 (1959).

¹² B. Belleau, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5765 (1953).