

PARTIELLE STEREOCHEMIE DES TURBICORYTINS

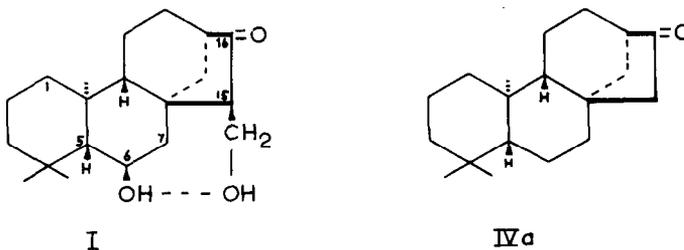
F. García Jiménez\*, M. C. Perezamador, S. E. Flores und J. Herrán.

Beitrag Nr. 176 des Instituto de Química de la  
Universidad Nacional Autónoma de México.

(Received 11 January 1965)

Die Struktur des Glykosids Turbicoryn, das wir aus den Samen von  
Turbina corymbosa isoliert haben, und seines Aglykons, Turbicorytin, ist  
vor kurzem vorgeschlagen worden (1).

Diese Mitteilung befasst sich mit der Stereochemie des Abbaupro-  
dukts I, das mit (-) 17-Norkauran-16-on (IVa)\*\* verglichen wurde.



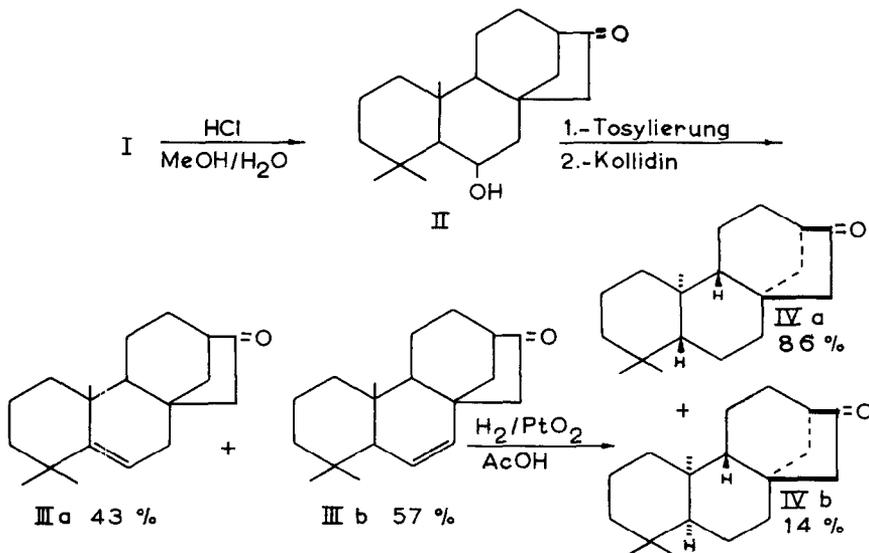
Das Schema 1 beschreibt die Reaktionsstufen.

Die Behandlung des Tosylats von II mit Kollidin bei 175° gibt eine  
Mischung der Olefine IIIa (43%) und IIIb (57%). Diese Mischung wurde über

\*Mit einem Stipendium von Instituto Nacional de la Investigación Científica.

\*\*Wir danken Herrn Dr. R. H. B. Galt, Imperial Chemical Industries Ltd.,  
Welwyn, Herts, England, für sein Muster des (-) Kaurans.

Schema 1



Platinoxyc hydriert und die entstehenden zwei Isomeren IVa (86%) und IVb (14%) durch Gaschromatographie getrennt. Die Struktur der Verbindungen IIIa und IIIb stimmt mit den Resultaten der Protonenresonanz- und IR-Spektren überein.

Die Identität der Verbindung IVa mit (-) 17-Norkauran-16-on (Ringe A/B transständig) wurde durch den Schmelzpunkt (116-117°), Gaschromatographie, IR, Protonenresonanzspektren und CD\*,  $[\Theta]_{317-19} -4.95$ ,  $[\Theta]_{308} -7.359$ ,  $[\Theta]_{298} -6.138$  (2) bewiesen.

Da in der Eliminierungsreaktion des Ketoalkohols II das Asymmetriezentrum an C-5 beeinflusst wurde, hat man die ursprüngliche Konfigura-

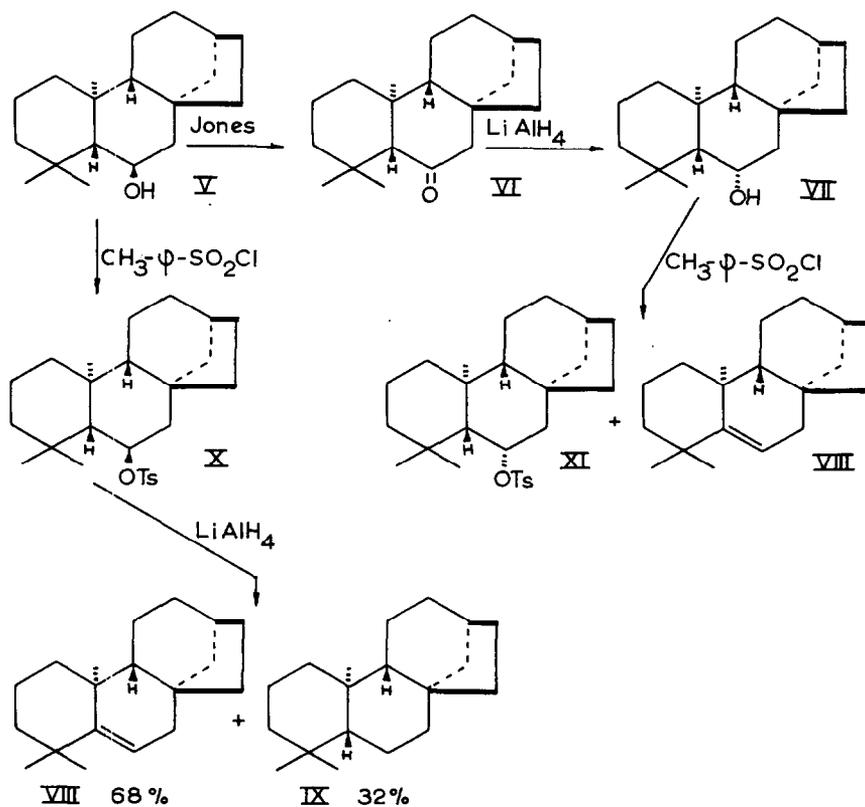
\*Wir danken Herrn Dr. G. Ourisson, Institut de Chimie, Faculté des Sciences, Strasbourg, für die CD Bestimmungen.

tion des Wasserstoffatoms an C-5 durch die Reaktion des Ketons VI mit deuteriertem Methanol in Gegenwart von Natriummethylat bestimmt, wobei keine Isomerisierung beobachtet wurde (1). Dies beweist, dass die Ringe A und B im Keton VI transständig sind, nachdem unter diesen Bedingungen das thermodynamisch stabilere Isomere überwiegt (3). Infolgedessen bleibt die ursprüngliche Konfiguration an C-5 im Keton IVa erhalten.

Der Alkohol V, hergestellt durch Wolff-Kischner Reduktion des Oxims von II (Schema 2), wurde nach der Jones'schen Methode (4) zum Keton VI oxydiert (1), welches durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  einen epimeren Alkohol VII liefert. Die IR Spektren dieser Alkohole sind verschieden: Der Alkohol V zeigt zwei Banden, eine scharfe bei  $3590\text{ cm}^{-1}$  entsprechend der freien Hydroxylgruppe, und eine breite Bande bei  $3410\text{ cm}^{-1}$ , welche den durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen Hydroxylgruppen entspricht. Der isomere Alkohol VII (epi) besitzt nur eine scharfe Bande bei  $3600\text{ cm}^{-1}$ , welche die Anwesenheit der freien Hydroxylgruppe zeigt. Der Unterschied der IR Banden zwischen den beiden Alkoholen weist sehr klar auf den höheren Grad der intermolekularen Assoziation des Alkohols V im Vergleich zu seinem Epimeren hin. Dies rührt von einer sterischen Hinderung her, nachdem die beiden Alkohole sekundär sind.

Da die Stereochemie des restlichen Moleküls bekannt ist kann man mit Hilfe von Dreiding-Modellen zeigen, dass das Isomere (VII) mit einer  $\alpha$  axialen Hydroxylgruppe an C-6 die grösste sterische Hinderung aufweist. Es zeigt 1-3 Wechselwirkungen mit den Methylgruppen an C-4 und C-10 sowie mit dem Ring C und entspricht dem epimeren Alkohol VII. Diese

Schema 2



Schlussfolgerung ist in guter Uebereinstimmung mit den sterischen Erfordernissen der Bildung des Alkohols VII aus Keton VI. Der sperrige Hydridkomplex muss die Carbonylgruppe von der weniger behinderten Seite des Moleküls angreifen. Nachdem nur ein Isomeres erhalten wurde, kann auf eine stereospezifische Reaktion geschlossen werden. Desswegen muss die Hydroxylgruppe in V und

I eine  $\beta$  äquatoriale Konfiguration besitzen.

Um diesen Reaktionsverlauf zu bestätigen, wurden die Tosylate der beiden Alkohole V und VII hergestellt. Der Alkohol V bildet das Tosylat schneller als der Alkohol VII, und nach 48 Stunden bei Zimmertemperatur fand eine vollkommene Umwandlung in das Tosylat statt (mittels Dünnschichtchromatographie konnte kein freier Alkohol V mehr nachgewiesen werden). Der Alkohol VII erfordert 72 Stunden für die Bildung des Tosylats, wobei unter den Reaktionsbedingungen auch eine Eliminierung eintritt. Das Reaktionsprodukt besteht aus 43% Tosylat und 57% Olefin VIII. Die Entstehung des Olefins aus dem Tosylat XI kann man durch einen trans-Eliminierungsmechanismus erklären. Das Tosylat X müsste, um ein trisubstituiertes Olefin bilden zu können, eine cis-Eliminierung erleiden. Eine trans-Eliminierung würde das disubstituiertes Olefin ergeben, dessen Bildung durch sterische Hinderung sehr erschwert ist. Dessenwegen ist das Tosylat X unter diesen Reaktionsbedingungen sehr stabil und gibt kein Olefin.

Das Tosylat X reagiert mit  $\text{LiAlH}_4$  in Aether und bildet ein Olefin (VIII) (68%) und (-) 17-Norkauran (IX) (32%), identisch mit dem Kohlenwasserstoff, den man durch Hydrierung des Olefins VIII bekommen hatte (I). Die Bildung des Kohlenwasserstoffs IX verläuft ohne Änderung der Konfiguration der Asymmetriezentren. Dies beweist, dass die Hydrierung der Doppelbindung  $\Delta^{5-6}$  des Olefins VIII unter Erhaltung der Konfiguration des Kohlenwasserstoffs IX stattfindet. Dieser Reaktionsverlauf ist in vollkommener Übereinstimmung mit der Hydrierung der Olefine IIIa und IIIb und der Bildung des Ketons IVa.

Die starke intramolekulare Assoziation der Hydroxylgruppen des Ketons I, welche man im IR Spektrum (eine breite Bande bei  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) und im Protonenresonanzspektrum (ein Hydroxylwasserstoff bei  $5.3\text{ ppm}$ ) beobachtet, kann man nur mit der Stellung der  $-\text{CH}_2\text{OH}$  an C-15 ( $\beta$ ) und der Hydroxylgruppe an C-6 ( $\beta$ ) befriedigend erklären. Nur in diesen Positionen ist eine Wasserstoffbrückenbildung zwischen den  $-\text{CH}_2\text{OH}$  und  $-\text{OH}$  Gruppen möglich.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, schlagen wir für die Stereostruktur des Ketons I die Formel I vor.

#### LITERATUR

1. - M. C. Perezamador, F. García Jiménez, J. Herrán and S. E. Flores, *Tetrahedron*, 20, 2999 (1964).
2. - A. I. Scott, F. Mc Capra, F. Comer, S. A. Sutherland, D. W. Young, G. A. Sim and G. Ferguson, *Tetrahedron*, 20, 1339 (1964).
3. - W. Hückel und E. Brinkmann, *Ann.*, 441, 21 (1925).
4. - A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones and A. J. Lemin, *J. Chem. Soc.*, 2555 (1953).