

Zur Struktur und Stereochemie des Isotazettins

W. Döpke

II. Chemisches Institut Humboldt Universität, Berlin

P.W. Jeffs

Department of Chemistry, Duke University, Durham North Carolina

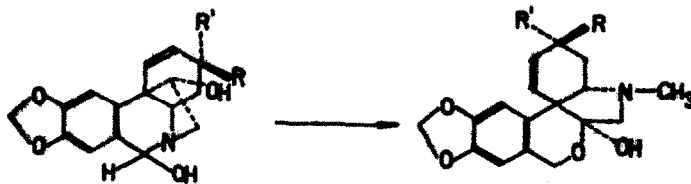
(Received in Germany 14 November 1967)

Die bei den beiden epimeren 5.10b-äthano-phenanthridin-Basen Haemanthidin(I) und 6-Hydroxycrinamin(II) durch Einwirkung von Methyljodid und anschließender Basifizierung zu erzielende Umlagerung zu den beiden C-3-epimeren 2-benzo[3,4c]indol-Alkaloiden Tazettin(III) und Criwellin(IV), verläuft über einen intramolekularen Hydrid shift, wie aus umfangreichen Deuterierungsexperimenten hervorgeht. Da bei diesen Reaktionen die aktiven Zentren (C-3, C11b und C-6) durch die Charakterisierung der Endprodukte in ihrer Stereochemie eindeutig fixiert sind, sollte für die von anderen Autoren beschriebene Umlagerung des "Isotazettins" in das Tazettin durch 24. std. stehen lassen in Wasser²⁾ nur die Konfiguration am ketalischen C-Atom entscheidend sein³⁾, oder aber beim "Isotazettin" eine völlig neue, von den üblichen Amaryllidaceen-Alkaloiden abweichende, Stereochemie vorliegen.

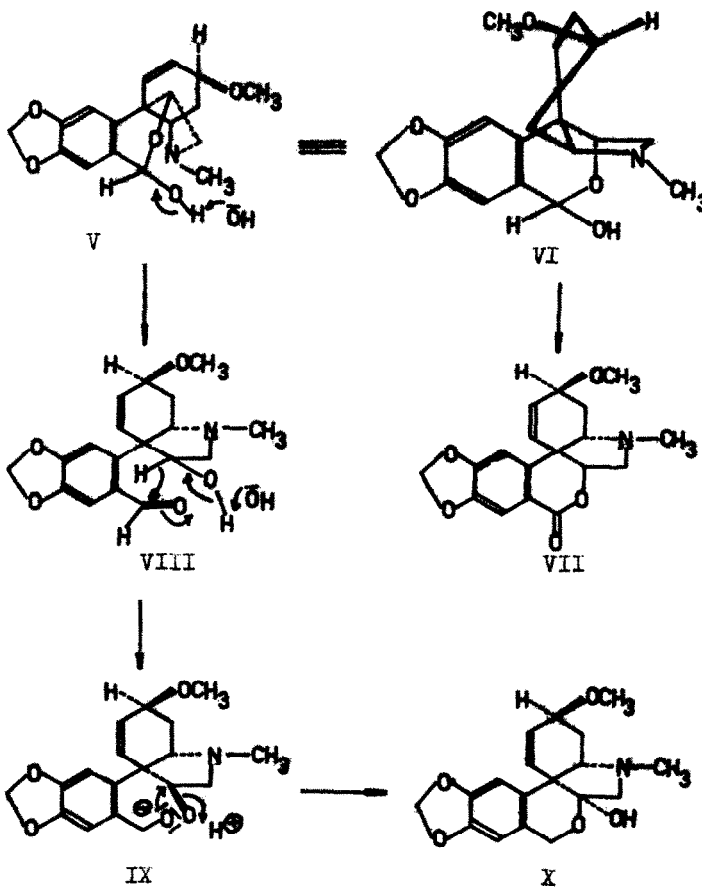
Die in diesem Zusammenhang von uns durchgeführten Untersuchungen führten zu der neuen Struktur (V) für das Isotazettin, wie aus dem 100 MHz KMR-Spektrum abzuleiten war, das Signale bei 8,79 und 6,70 τ (zwei aromatische Protonen in p-Stellung), 6,02 τ (1-Protonen-Singulett-Ar-CH-O), 5,85 τ (2-Protonen Dublett, CH₂O₂), 5,18 τ (1-Protonen-Dublett; J=10c/s), 5,46 (1-Protonen-doppel-Dublett; J=10, J=1,5c/s; olefinische Protonen), 4,30 τ (1-Proton, X-Teil eines ABX-System; J_{AX}+J_{BX}= 18 c/s; H-C-CH₂) 4,14 τ (1-Proton-multipllett), 3,37 τ (aliphatische ethoxy-Gruppe), 2,44 τ (3-Protonen-Singulett, N-Methyl) aufweist.

In Übereinstimmung mit diesem Befund führt die Oxydation des "Isotazettins"

mit aktivem MnO_2 zu einem amorphen Lacton(VII) dessen IR-Spektrum Banden bei 940, 1040, 1120, 1270, 1485, 1510 und 1725 cm^{-1} aufweist.

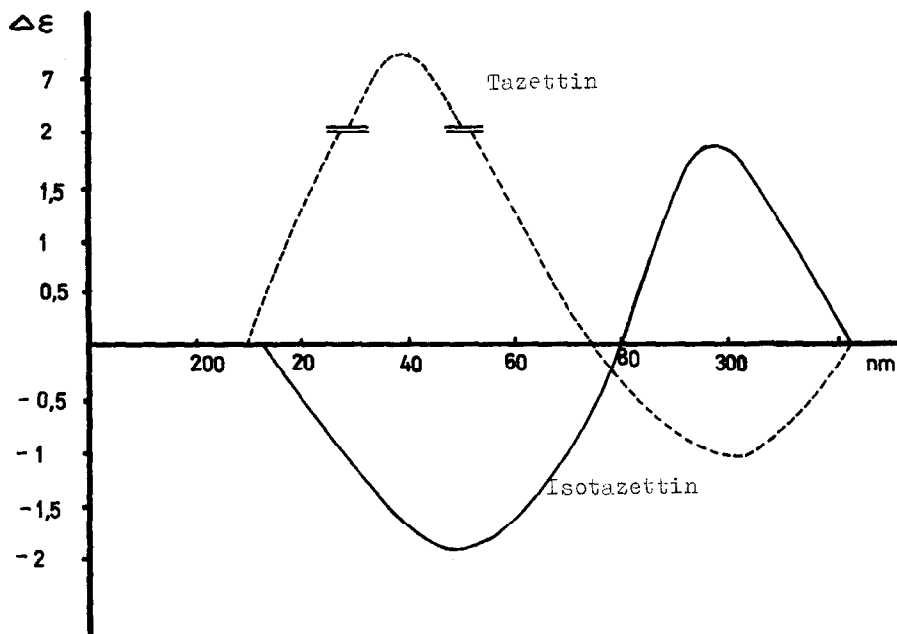


- I) Häemanthidin: $R'=H, R=OCH_3$ III) Tazettin: $R=OCH_3, R'=H$
 II) 6-Hydroxycrinamin: $R'=OCH_3, R=H$ IV) Crivellin: $R'=OCH_3, R=H$



Die Umlagerung kann nunmehr im Sinne der voranstehenden Formelfolge interpretiert werden und dem Isotazettin die Stereostruktur VI, mit dem Ring C in der ¹Halbwannenform zugeordnet werden, wie aus dem Signal für das C-3 Proton, das eine axiale Konformation beweist sowie aus dem Dreiding-Modell abzuleiten ist.

Eine weitere Bestätigung für die Struktur konnte durch die Circular-dichrographie⁴⁾ gewonnen werden. Wie aus dem Diagramm zu entnehmen ist, weist das Tazettin: 292 nm $\Delta\epsilon = -1,18$; $[\theta] \cdot 10^{-3} = -3,89$; 239 nm $\Delta\epsilon = +7,27$, $[\theta] \cdot 10^{-3} = +23,99$ und das Isotazettin: 288 nm $\Delta\epsilon = +1,80$, $[\theta] \cdot 10^{-3} = +5,78$, 250 nm $\Delta\epsilon = -1,94$, $[\theta] \cdot 10^{-3} = -5,78$, 225 nm $\Delta\epsilon = +1,45$, $[\theta] \cdot 10^{-3} = +4,81$ dem nahezu entgegengesetzten Kurvenverlauf auf und damit kann es sich beim Isotazettin nicht um ein stereoisomeres Tazettin handeln.



Schließlich kann die Isolierung des Isotazettins als eine Bestätigung der vorgeschlagenen Biosynthese der Haemanthidin-Tazettin-Alkaloide aufgefasst werden, zumal das Haemanthidin in der Lage ist sowohl als ringoffener Hydroxyaldehyd als auch als Halbacetal zu reagieren ⁵⁾.

Literatur

Für die Überlassung einer Vergleichsprobe Isotazettin danken wir Frau Prof. N.F. Proskurnina sehr herzlich.

- 1) C.F. Murphy W.C. Wilman Tetrab. Let. 51, 5665 (1967)
- 2) N.F. Proskurnina J. allg.Chemie (russ.) 27, 3565 (1957)
- 3) H.G. Boit Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960, Akademie Verlag Berlin S. 471
- 4) Für die Circular dichrogramme danken wir Herrn Dr. G. Spatke sehr herzlich.
- 5) W.C. Wilman in R.H.F. Manske "The Alkaloids" Vol. 3, S. 372