

STEREOCHEMIE EINES NEUEN ALKALOIDS AUS HAEMANTHUS KATHERINAE

C. Nogueiras

Escuela de Química, Facultad de Ciencias

Universidad de la Habana, Cuba

W. Döpke

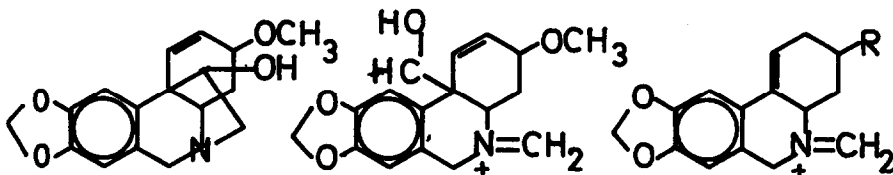
Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin, DDR

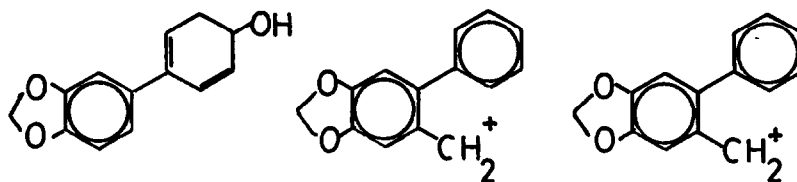
E. Gründemann und G. Lehmann

Institut für Organische Chemie der DAdW, Berlin, DDR

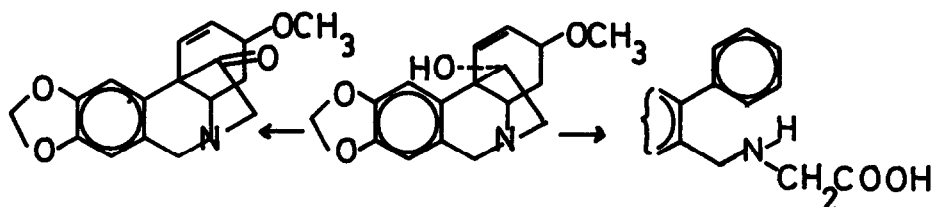
(Received in Germany 18 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Anlässlich einer erneuten Untersuchung der Restbasen von *Haemanthus katherinae* ¹⁾ haben wir durch wiederholte Schichtchromatographie an Kieselgel neben der Hauptbase *Haemanthamin*, ein weiteres Alkaloid kristallin erhalten, für das die Struktur eines *Epihaemanthamins* abgeleitet werden konnte. *Epihaemanthamin*, $C_{17}H_{19}NO_4$, kristallisiert aus Aceton in derben Prismen, die bei $205^{\circ}C$ schmelzen, $[\alpha]_D^{20} -24^{\circ}$ ($c=0,2$ Chlf.) und enthält eine nicht zum aromatischen Ring in Konjugation befindliche, hydrierbare Doppelbindung, da das UV-Spektrum eine normale Methylendioxyphenylabsorption bei 297 nm aufweist. Das IR-Spektrum (Chlf.) weist eine Bande bei 3560 cm^{-1} auf und deutet damit auf eine H-Brückenbindung zwischen dem π -Elektronen des aromatischen Ringes und einer Hydroxygruppe hin ²⁾, da bei der katalytischen Hydrierung keine Frequenzveränderung der Bande festzustellen ist. Das 60 MHz-NMR-Spektrum zeigt Signale bei 7,5; 6,6; 6,2; 4,1; 3,5 und 2,6 τ und das Elektronen-Stoß-Massenspektrum intensive Spitzen bei m/e 301, $m-15$, $m-32$, m/e 269, 257 und 181 auf, die strukturell dem folgenden Fragmenten zuzuordnen sind ³⁾:

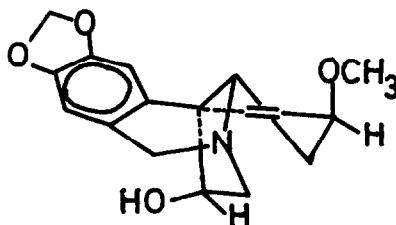




Die Oxydation der Base mit Chromsäure/Pyridin führte zu einem mit Oxohaemanthamin identischen Produkt (Schmp.: 165°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +142^{\circ}$, IR (Chlf.) 1748 cm^{-1}) dessen Reduktion mit NaBH_4 Haemanthamin und Epihaemanthamin liefert, und bildete ein Jodmethylat, dessen Hofmann-Abbau zu *N*-Methyl-*N*-(6-phenyl-piperonyl)-glycinat führt. Die freie Aminosäure schmilzt bei $200\text{--}202^{\circ}\text{C}$ und weist in ihrem IR-Spektrum Banden bei 2778 und 1587 cm^{-1} auf.



Diese Abbauergebnisse sind nur mit der Struktur eines Epihaemanthamins in Einklang zu bringen, dessen Stereochemie mit einer Halbsesselform für den Ring C und einer quasi-axialen Anordnung der Methoxygruppe wie folgt wiedergegeben werden kann



- 1) H. G. Boit u. W. Döpke unveröffentl.
- 2) H. M. Fales, W. C. Wildman J. Am. Chem. Soc, 85, 784 (1963)
- 3) A. M. Duffield, R. T. Aplin, H. Buszkievicz, C. Djerassi, C. F. Murphy
W. C. Wildman J. Am. Chem. Soc, 87, 4902 (1965)