

ZUR KONFIGURATION DER STIGMASTATRIEN-(5 bzw.7.22.25)-OLE-(3B)

Wolfgang Sucrow, Penelope Polyzou und Marion Slopianka

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

und

Günther Snatzke

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 9 July 1971; received in UK for publication 24 July 1971)

Der Abbau der natürlich vorkommenden Sterine (24S)-1 und (24S)-2 mit Osmiumtetroxid und Perjodsäure führt zu den β,γ -ungesättigten Ketonen (24S)-3 bzw. (24S)-4 (1,2), die durch ihre stark positiven optischen Drehungen auffallen: (24S)-3 $[\alpha]_D +101^\circ$; (24S)-4 $+48^\circ$ (Schmp. $141-142^\circ$, aus synthetischem (24S)-2 (3); Lit. (2) Schmp. 142°).

Im Zuge unserer Bemühungen, Sterinseitenketten stereospezifisch aufzubauen, haben wir analog zu unserer Synthese von (24S)-2 (3) inzwischen auch (24R)-2 dargestellt (Schmp. 151° , $[\alpha]_D -59^\circ$, Acetat Schmp. $131-132^\circ$, $[\alpha]_D -65^\circ$), das im Drehwert von einem aus Compositen und Alangiaceen isolierten Stigmastatrien-(5.22.25)-ol-(3B) abweicht, dem die (24R)-Konfiguration zugesprochen wurde (4).

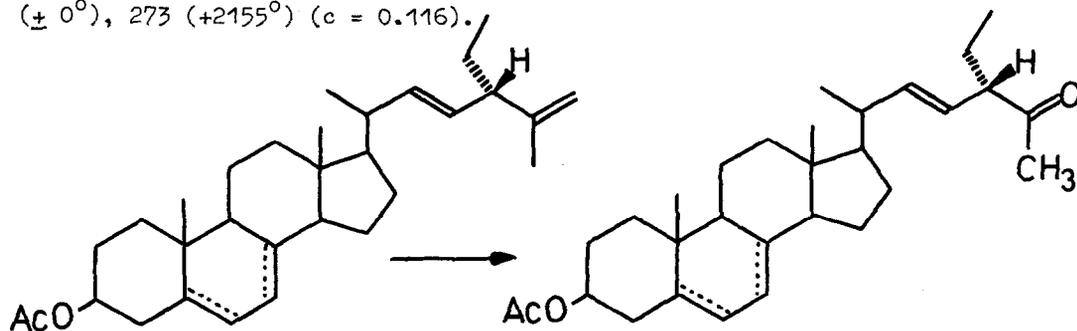
Wir haben nun auch unsere Syntheseprodukte (24R)-1 (5) und (24R)-2 zu den Ketonen (24R)-3 (Schmp. $178-181^\circ$, $[\alpha]_D -86^\circ$) und (24R)-4 (Schmp. $137-138^\circ$, $[\alpha]_D -158^\circ$) abgebaut und die gefundenen stark negativen Drehwerte auch in den zwischen (R)- und (S)-Formen nahezu spiegelbildlichen ORD-Kurven bestätigt:

(24S)-3: 316.5 nm ($[\alpha] +2280^\circ$), 310 ($+2020^\circ$), 308 ($+2180^\circ$), 293.5 ($+0^\circ$), 268 (-2260°) ($c = 0.115$, alle in Dioxan bei 30°).

(24R)-3: 317 nm ($[\alpha] -3060^\circ$), 312 (-2900°), 307 (-2960°), 292.6 ($+0^\circ$), 272 ($+3130^\circ$) ($c = 0.100$).

(24S)-4: 318 nm ($[\alpha] +2440^\circ$), 310.5 ($+2160^\circ$), 309 ($+2250^\circ$), 295.5 ($\pm 0^\circ$), 269 (-2820°) ($c = 0.106$).

(24R)-4: 316 nm ($[\alpha] -2850^\circ$), 310 (-2280°), 307 (-2415°), 293 ($\pm 0^\circ$), 273 ($+2155^\circ$) ($c = 0.116$).

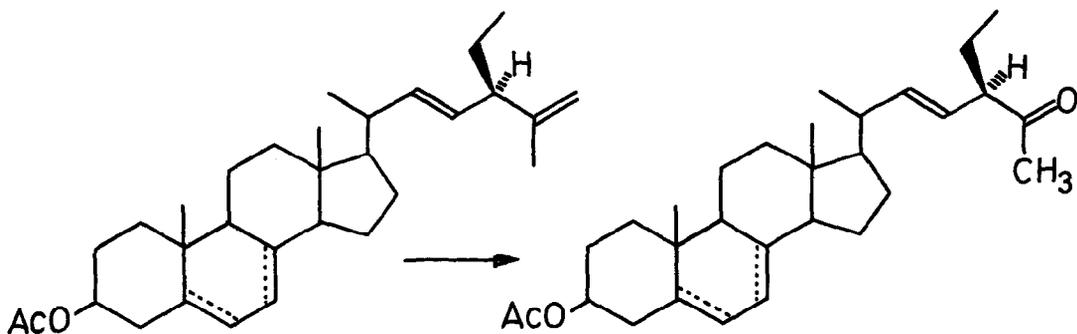


(24S)-1 (Δ^7)

(24S)-2 (Δ^5)

(24S)-3 (Δ^7)

(24S)-4 (Δ^5)

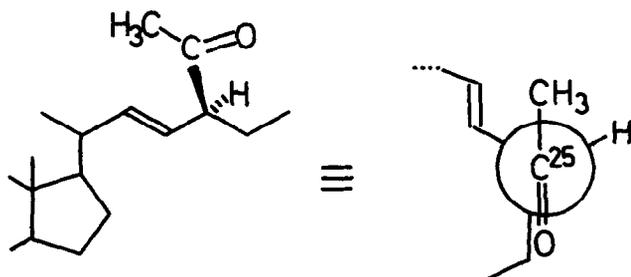


(24R)-1 (Δ^7)

(24R)-2 (Δ^5)

(24R)-3 (Δ^7)

(24R)-4 (Δ^5)



(24S)-3, 4

Entsprechend zeigen die Circular-Dichrogramme von (24S)-3 und (24R)-3 umgekehrtes Vorzeichen:

(24S)-3: 316 nm i ($\Delta\epsilon$ +2.33), 302 (+5.67), 295 (+6.27), 287 i (5.61) ($c = 0.100$ in Dioxan bei 20°); $+20^\circ$: 315 nm i ($\Delta\epsilon$ +4.16), 305 (+8.01), 296 (+9.54), 290 i (+8.62); -174° : 309 nm i ($\Delta\epsilon$ +8.23), 298 (+17.23), 291 (+20.68), 286 i (+18.59) ($c = 0.0228$ in Methylcyclohexan/Isopentan 1:3).

(24R)-3: $+20^\circ$: 317 nm i ($\Delta\epsilon$ -1.72), 306 (-6.57), 297 (-8.17), 290 (-7.51), 244 (+0.38); -140° : 314 nm i ($\Delta\epsilon$ -7.64), 305 (-16.20), 297 (-18.67), 289 (-15.59), 240 (+1.39) ($c = 0.0104$ in Methylcyclohexan/Isopentan 1:3).

Die hohen Drehwerte und großen Cotton-Effekte der β,γ -ungesättigten Ketone, insbesondere aber die starke Zunahme des CD beim Abkühlen zeigen, daß jene Konformation die stabilere ist, bei der die beste Möglichkeit zur Wechselwirkung der Orbitale von C=C- und C=O - Gruppe vorhanden ist (6). Nimmt man als stabilste Konformation für die Kohlenwasserstoffkette C-20-22-23-24-28-29 eine ebene Zickzack-Anordnung an, für die Methylketon-Gruppierung einen solchen Torsionswinkel, daß die 24-28-Bindung syn-periplanar zum Carbonyl steht, dann ergibt sich aus dem positiven Vorzeichen des CD nach der bekannten Regel (6) die 24-Konfiguration von (24S)-3 so (5), wie inzwischen auf anderem Wege (7) bewiesen wurde. Damit kann diese Konformationsanalyse als sicher aufgefaßt werden. Der CD des (24R)-Epimeren ist erwartungsgemäß enantiomorph zu dem von (24S)-3.

Alle Verbindungen sind durch Analysen, IR- und NMR-Spektren und durch GC belegt. Das in l.c. (4) beschriebene Stigmastatrien-(5.22.25)-ol-(3 β) kann aufgrund unserer Befunde nur die schon beschriebene (24S)-Konfiguration besitzen, obwohl wir den Drehwert unseres Acetats (24R)-4 mit dem des freien Alkohols aus (4) vergleichen müssen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung.

- (1) W.Sucrow, Chem.Ber. 99, 3559 (1966).
- (2) L.M.Bolger, H.H.Rees, E.L.Ghisalberti, L.J.Goad und T.W.Goodwin, Tetrahedron Letters 1970, 3043; dieselben, Biochem.J. 118, 197 (1970).
- (3) W.Sucrow und P.Polyzou, Tetrahedron Letters 1971, 1883.
- (4) S.G.Pakrashi und B.Achari, Tetrahedron Letters 1971, 365.
- (5) W.Sucrow und B.Girgensohn, Chem.Ber. 103, 750 (1970).
- (6) A.Moscowitz, A.E.Hansen, L.S.Forster und K.Rosenheck, Biopolymers, Symp. No. 1, 75 (1964); C.A. 60, 13475 (1964).
- (7) W.Sucrow, B.Schubert, W.Richter und M.Slopianka, Chem.Ber. im Druck.