

ZUR STEREOCHEMIE DES CATALPONOLS, EIN BEISPIEL DER ANWENDUNG DES VERSCHIEBUNGS-
REAGENZES ZUR KONFIGURATIONSAUFKLÄRUNG

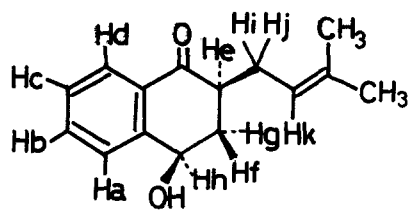
Tetsuro Shingu, Toshimitsu Hayashi und Hiroyuki Inouye

Pharmazeutische Fakultät der Universität Kyoto, Sakyo-ku, Kyoto, Japan

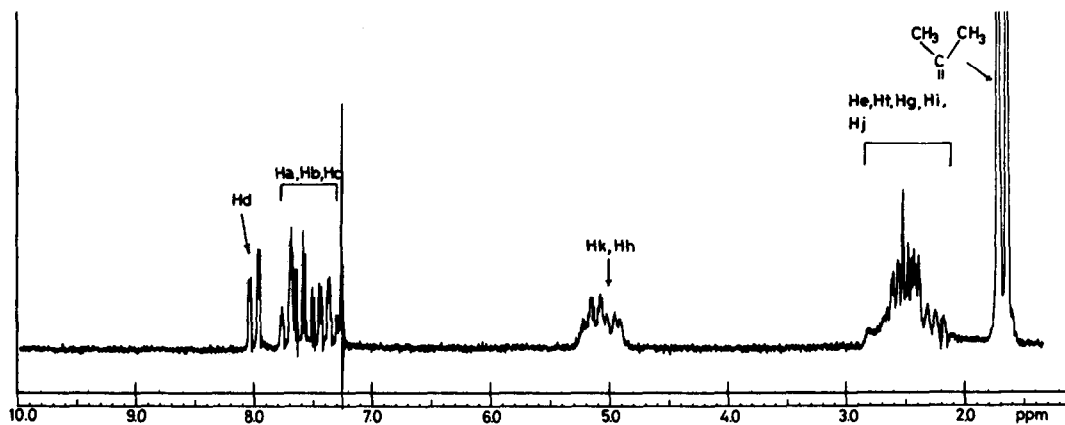
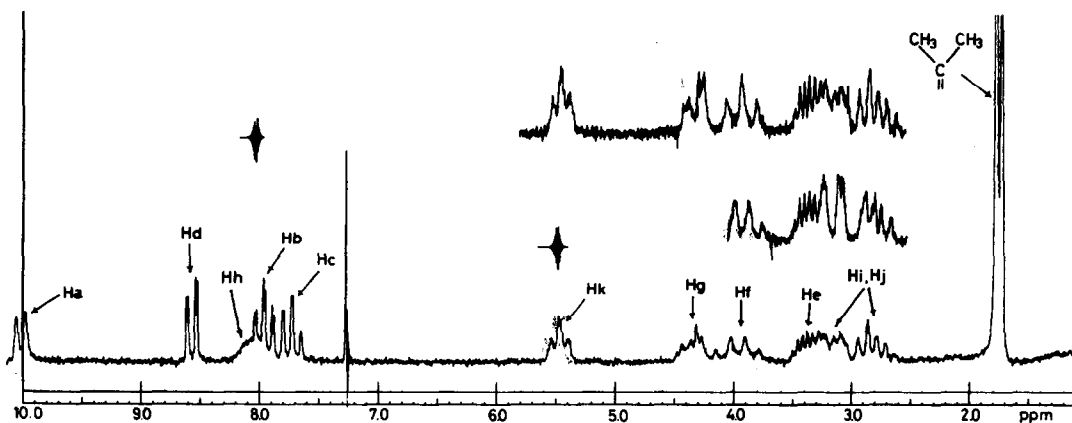
(Received in Germany 27 July 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Wie in der voranstehenden Mitteilung berichtet, wurde dem Catalponol auf Grund verschiedener Befunde die absolute Struktur I zuerteilt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Konfiguration dieses Stoffes, die vor allem aus der Erläuterung der unter Zusatz des Verschiebungsreagenzes^{1),2)} $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ aufgenommenen NMR-Spektren erbracht wurde.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, zeigt das 100 MHz NMR-Spektrum des Catalponols (I) die komplexen Signalhaufen der Methylen- und Methinprotonen bei 2,87-2,15 ppm, die kaum eine Interpretation zulassen, um so weniger Informationen über die sterische Lage der an den beiden asymmetrischen Zentren vorliegenden Protonen liefern. Dagegen zeigt das Spektrum bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ die schön voneinander getrennten Signale aller Protonen, wie man in Fig. 2 ersehen kann. Das Verschiebungsreagenz koordiniert viel stärker mit einer Hydroxyl- als mit einer Carbonylgruppe³⁾. Folglich erscheinen die Signale von H_h und H_a , die sich in der Nähe der Hydroxylgruppe befinden, in starker Verschiebung nach niedriger Feldstärke bei 8,03 sowie 10,01 ppm. Das Doppel-Dublett bei 8,56 ppm wird nach seiner Aufspaltung und Verschiebung dem Proton d zugeordnet. Die Doppel-Dublette bei 7,95 sowie 7,72 ppm sind ferner je den Protonen b und c zuzuschreiben, da es durch die anderweitigen Entkopplungsexperimente klargestellt war, dass sie mit H_a bzw. H_d gekoppelt sind. Wie auch in Fig. 2 zu sehen, verwandelt Einstrahlung in das Signal von H_k das Multipllett bei 3,18 ppm zu einem Doppel-Dublett und das Quintett bei 2,84 ppm zu einem Quartett. Daher wird eines dieser beiden Signale



(I)

Fig. 1. 100 MHz NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lsg. von Catalponol (I)Fig. 2. 100 MHz NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lsg. von Catalponol (I) in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ (0,17 Mole Reagenz gegen 1 Mol Substrat)

dem Proton i und das andere dem Proton j zugeordnet. Durch Einstrahlung in das Proton h wird weiter das Multiplett bei 4,34 ppm zu einem Doppel-Dublett und das Quartett bei 3,94 ppm zu einem Triplet umgewandelt. Die Zuordnung des restlichen Multipletts bei 3,36 ppm dem Proton e braucht nun keine weitere Erklärung. Nimmt man an, dass die oben genannten Signale ein ABX-System bilden, so ergibt sich die folgenden Kopplungskonstanten: $J_{ef} = J_{gf} = 12$ Hz und $J_{eg} = 4$ Hz.

Aus diesen Konstanten kann man folgern, dass die Hydroxyl- und die Prenylgruppe beide an dem Sessel-Konformation einnehmenden Ring äquatorial angeordnet sind. Auch im Hinblick auf die R-Konfiguration des Hydroxylgruppe tragenden C-Atoms, worüber in der voranstehenden Arbeit mitgeteilt wurde, schliessen wir somit, dass dem Catalponol die absolute Stereoformel I zukommt.

LITERATUR

- 1) C. C. Hinckley, J. Am. Chem. Soc. 91, 5160 (1969).
- 2) L. Ernst, Nachr. Chem. Techn. 18, 459 (1970) und die darin zitierten Referenzen.
- 3) J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 93, 641 (1971).