

STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES ALKALOIDS CLIVIDIN

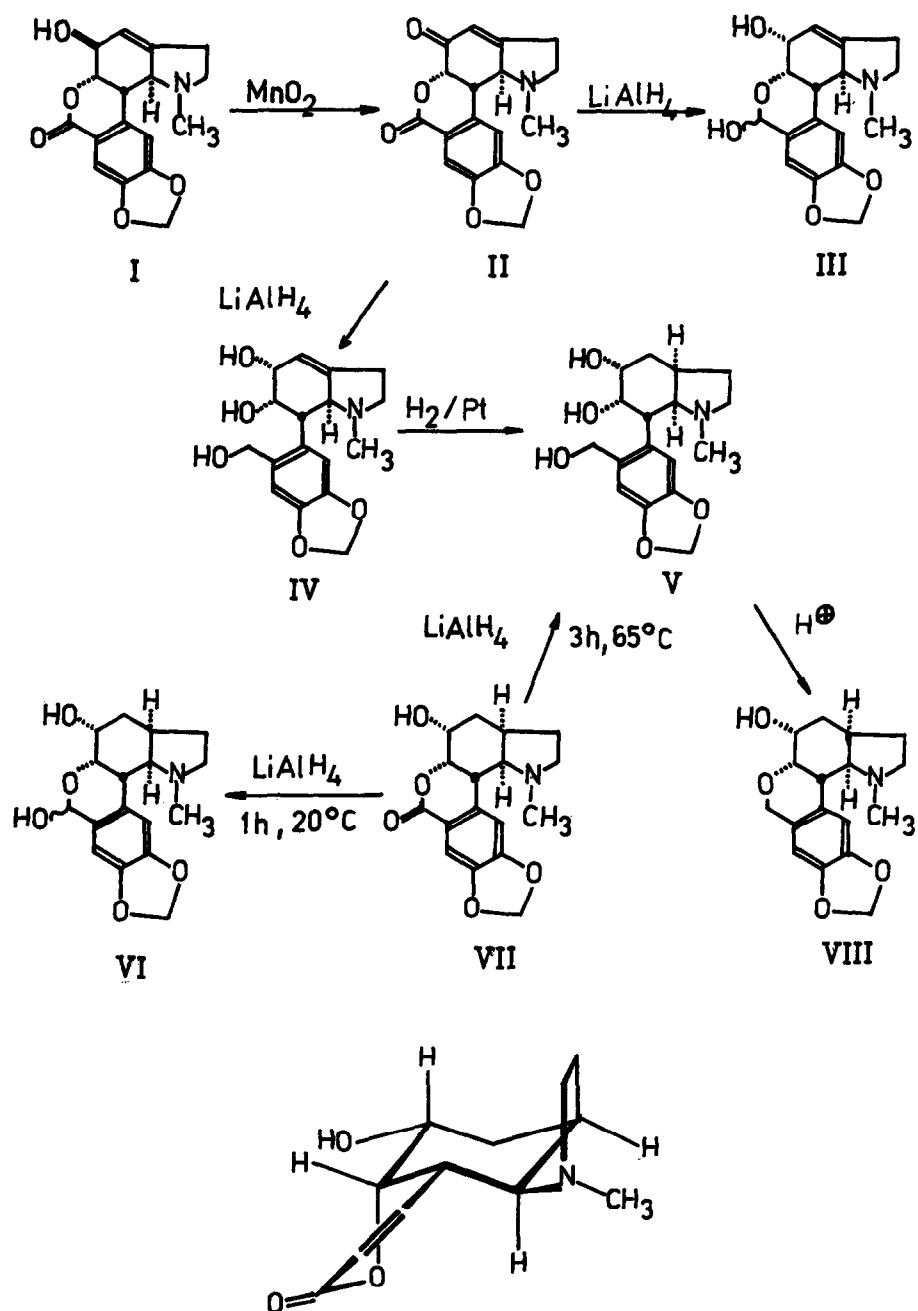
W.Döpke und M. Bienert

Sektion Chemie der Humboldt Universität, Berlin. DDR

(Received in Germany 3 June 1970; received in UK for publication 9 July 1970)

Clividin, $C_{17}H_{19}NO_5$, Schmp. $195-7^\circ$, $[\alpha]_D^{22} - 75^\circ$; $c = 0,2$ Chlf.; IR(Chloroform) $1715, 3595, 940, 1035\text{ cm}^{-1}$; MS: M^+ 317; UV(Methanol) Max.: $308\text{ nm}(\log \epsilon = 3,74)$, $267\text{ nm}(\log \epsilon 3,75)$, $225\text{ nm}(\log \epsilon 4,39)$, CD 246 nm($\Delta \epsilon = +1,55$), $270\text{ nm}(\Delta \epsilon = -5,52)$ $313\text{ nm}(\Delta \epsilon = -1,96)$ wurde aus *Clivia miniata* Regel. isoliert und weist in seinem IR und Massenspektrum auf eine weitgehende Strukturidentität mit Dihydrohippeastrin hin. Da bei den vergleichenden CD-Untersuchungen ein zum Clivonin¹⁾ enantiomerer Kurvenverlauf festgestellt wurde, sollte im Clividin eine cis- Verknüpfung des Lactonringes mit dem Cyclohexanring vor liegen, so daß bei einer möglichen Epimerie am C-5 die Hydroxy-Gruppe eine äquatoriale Lage einnehmen und sich somit in cis- Stellung zur potentiellen Hydroxygruppe befinden müsste.

Die einfachste Möglichkeit der Korrelation des Clividins mit dem Dihydrohippeastrin wäre die Oxydation zu einem aus beiden Basen identischen Keton. Da diese Oxydation aber nicht realisierbar war, wurde zur Abklärung der möglichen Epimerie das Clividin VII mit $LiAlH_4$ unter milden Bedingungen zum Halbacetal VI reduziert und mit Perjodsäure in 30 Min. zu 96% oxydiert, während das trans diaxiale Glykol des entsprechenden Dihydrohippeastrins erst zu 16% oxydiert war. Zur Korrelierung des Clividins mit dem Hippeastrin wurde Hippeastrin I dann mit MnO_2 zum entsprechenden Keton II oxydiert, das bei der anschließenden Reduktion mit $LiAlH_4$ in ein Halbacetal III und das 5-epi-Tetrahydrohippeastrin IV überging. Die anschließende Hydrierung führte zu 5-epi- α -Tetrahydrohippeastrin V das zu dem auch aus Clividin durch drastische Reduktion und Cyklisierung erhältlichen α -Dihydro-desoxy-5-epi-Hippeastrin VIII cyclisiert werden konnte.



Da die Stereochemie an den C- Atomen 5,5c,11b und 11c damit und durch die spektroskopischen Vergleichsverfahren in Analogie zu den Alkaloiden der Homolycorin-Reihe abgeklärt werden konnte, war nunmehr lediglich die Konfiguration am C-3a zu untersuchen.

Die durch die chemischen Reaktionen nicht eindeutig abzuleitende Konfiguration am C-3a konnte durch spektroskopische Verfahren bestimmt werden und die durch das 100 MHz-NMR-Spektrum gesicherte Zuordnung der Stereochemie ergab für das Clividin die Stereostruktur eines 5-epi- α -Dihydrohippeastrins, die zugleich durch die Korrelierung mit dem in seiner Konfiguration bekannten Hippeastrin die absolute Konfiguration wiedergibt.

- 1) W.Döpke, M.Bienert, A.L.Bulingsame, H.K.Schnoes, P.W.Jeffs, D.S. Farrier Tetrah. Letters 5, 451(1967)