

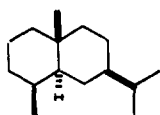
(-)-7 β ,10 α -SELINA-4,11-DIEN UND (+)-5 β ,7 β ,10 α -SELINA-3,11-DIEN
ZWEI NEUE SESQUITERPENE DER EUDESMANREIHE.

E. Klein und W. Rojahn

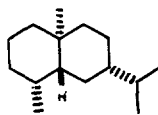
Forschungslaboratorium der DRAGOCO, Holzwinden.

(Received in Germany 11 December 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

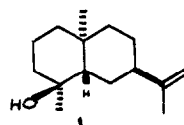
Die meisten bisher in der Natur aufgefundenen Sesquiterpenverbindungen mit Eudesmanskelett leiten sich von (+)-Selinan (I), einige wenige (1) nur vom (-)-Selinan (II) ab. In allen bekanntgewordenen Fällen sind die CH₃-Gruppe am C-10 und die Isopropenyl- bzw. Hydroxyisopropylgruppe am C-7 des trans-Decalinring-systems entweder α - oder β -orientiert, aber stets in cis-Stellung zueinander. Als einzige Ausnahmen dieser Regel sind das Intermedeol (III) (2) und die Gruppe der Agarofurane (3) anzusehen. Diese Sesquiterpenverbindungen leiten sich vom (-)-Selinan ab, ihre Isopropenylgruppen sind β -orientiert und daher trans zur α -ständigen CH₃-Gruppe am C-10.



I

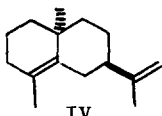


II

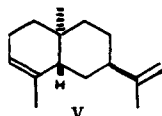


III

Bei der Untersuchung des Balsamoeles von Dipterocarpus alatus Roxb. (Gurjunbalsamoele) haben wir nun zwei neue Sesquiterpene isoliert, welche die gleiche Konfiguration am C-5, C-7 und C-10 besitzen wie das Intermedeol.



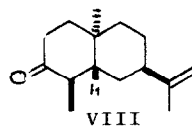
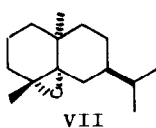
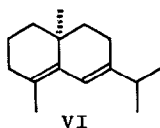
IV



V

IV ist zu 2 %, das Sesquiterpen V zu 3 % im Gesamtöl enthalten. Nach Abtrennung von α -Gurjunen, Calaren und γ -Gurjunen durch fraktionierte Destillation geht in den nachfolgenden Fraktionen das Sesquiterpen IV über und konnte durch wiederholte Fraktionierung rein erhalten werden (d_4^{20} 0,9259; n_D^{20} 1,5097; α_D^{20} -108,6°). Das IR-Spektrum (885, 1640, 3080 cm⁻¹) und das 60 MHz-NMR-Spektrum [CCl₄, TMS, τ = 5,27q (2H), 7,1-8,2m (5H), 8,32t (3H), 8,40s (3H), 8,94s (3H),

8,2-9,1m (8H)]* zeigen die Anwesenheit einer tetrasubstituierten Doppelbindung und einer endständigen Methylengruppe, die mit jeweils einer Methylgruppe verknüpft sind. Eine angulare Methylgruppe ist durch das Singulett bei 8,94 ppm indiziert. Die Dehydrierung mit Schwefel lieferte Eudalin, die Isomerisierung mit HCOOH ergab (-)- δ -Selinene (VI). Partielle Hydrierung mit PtO₂ in Äthylacetat bei Raumtemperatur und Normaldruck führte zu einem Dihydroprodukt (d_4^{20} 0,9113, n_D^{20} 1,4982, α_D^{20} -66,8°), dessen IR-Spektrum keine Absorption für eine endständige Doppelbindung aufwies. Epoxydation der verbliebenen tetrasubstituierten Doppelbindung mit Na-Acetat gepufferter Peressigsäure in Methylencchlorid bei -5°C ergab quantitativ ein einziges Produkt (d_4^{20} 0,9526, n_D^{20} 1,4836, α_D^{20} -28°), dessen Konstanten und NMR-Spektrum mit dem von H. Hikino (4) synthetisch hergestellten (-)-4 α ,5 α -Epoxy-10-epieudesman (VII) identisch waren. Unser Sesquiterpen IV mußte daher das (-)-7 β ,10 α -Selina-4,11-dien sein.



Dies konnten wir durch eine Synthese von IV ausgehend vom (+)-Dihydrocarvon bestätigen. Die Kondensation (5) von (+)-Dihydrocarvon mit 1-Chlorpentan-3-on ergab das (+)-10-Epieudesmen-11-on-3-ol, welches bei der basenkatalysierten Dehydratisierung (6) in das bekannte 10-Epi- α -cyperon überging. Spaltung des Thioketals (4), hergestellt aus Aethandithiol und 10-Epi- α -cyperon, mit Raney-Ni in Äthanol lieferte in 58%iger Ausbeute das erwartete Dien IV.

Aus den nachfolgenden Fraktionen der Gurjunbalsamoeldestillation isolierten wir das Sesquiterpen V (d_4^{20} 0,9311, n_D^{20} 1,5090, α_D^{20} +2,1°)**. Das IR-Spektrum (799, 885, 1638, 3020, 3080 cm⁻¹) und 60 MHz-NMR-Spektrum [CCl₄, TMS, τ =4,72m (1H), 5,10m (2H), 7,6m (1H), 7,8-8,35m (7H), 8,26q (3H), 8,42t (3H), 8,5-9,0m (4H), 9,13s (3H)] zeigen Absorptionen für eine trisubstituierte Doppelbindung und eine endständige Methylengruppe, die jeweils mit einer CH₃-Gruppe verknüpft sind. Dehydrierung mit Schwefel lieferte Eudalin, Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig unter Normalbedingungen ergab eine Tetrahydroverbindung (d_4^{20} 0,8950, n_D^{20} 1,4825, α_D^{20} -0,56°), die nicht identisch war mit dem Hydrierungsprodukt des (-)- β -Selinene. Die Isomerisierung mit HCOOH führte wieder zum

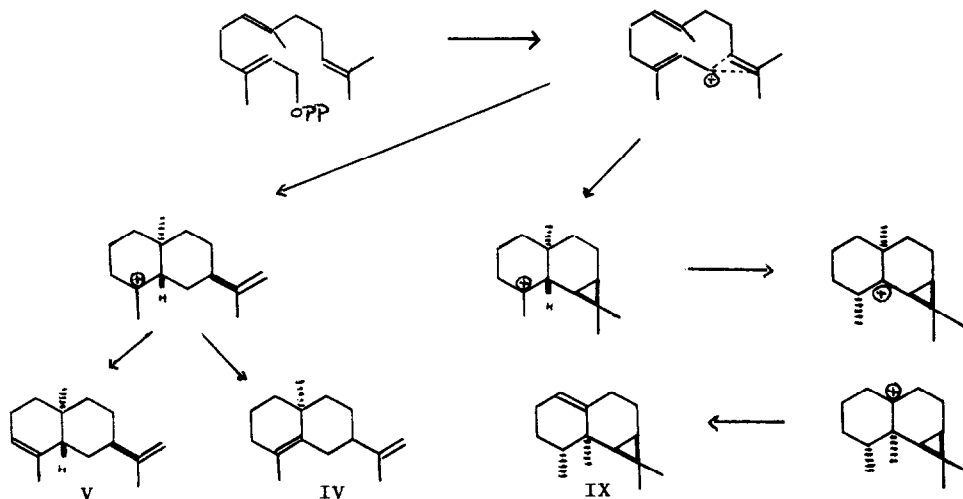
* Für die Aufnahme und Diskussion einiger NMR-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. J. Streith, Univ. Strasbourg.

** Hier könnte es sich um jenes Sesquiterpen handeln, das P.A. Laurent (7) allerdings in sehr unreiner Form aus May Nhang-Oel (Dipterocarpus alatus Roxb.) gewonnen hat.

(-)- ϵ -Selinen (VI). Epoxydation von V mit Na-Acetat gepufferter Peressigsäure in CH_2Cl_2 bei 10°C ergab in 91,4%iger Ausbeute ein Gemisch von 2 Epoxiden (64% : 36%), das nicht getrennt werden konnte. LiAlH_4 -Reduktion dieser Epoxide in siedendem Äther lieferte ein Alkoholgemisch, das durch Jones-Oxydation in ein Keton-Gemisch übergeführt wurde. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhielten wir als Hauptprodukt ein kristallisiertes Keton VIII [Schmp. $49,5-50^\circ$, $[\alpha]_D^{20} -11^\circ$ ($c=10, \text{CHCl}_3$), 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Schmp. $194-195^\circ$]. Das Enantiomere von VIII war von T.G. Halsall (5) im Jahre 1964 synthetisiert worden und erwies sich bis auf die optische Drehung identisch mit unserem Keton VIII. [Schmp. 50° , $[\alpha]_D^{20} +17^\circ$, 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Schmp. 195°].

Die Extremwerte der ORD-Kurve [$c=0,12$, MeOH, $[\alpha]_{297} -1120^\circ$, $[\alpha]_{265} +1390$] und der negative Cotton-Effekt [Dioxan, $\Delta\epsilon$ (m μ) $-0,84$ (300) $-0,94$ (292)] der CD-Messung bestätigen die Konfiguration von VIII und stehen in guter Übereinstimmung mit den Absolutwerten für einige enantiomere Eudesmanderivate (8). Damit ist auch die Struktur des zweiten von uns aus Gurjunbalsamoel isolierten Sesquiterpens V als (+)-5 β ,7 β ,10 α -Selina-3,11-dien bewiesen.

Die Biogenese dieser beiden neuen Selinee läßt sich zwanglos vom trans-Farnesol ableiten, wobei es bezeichnend ist, daß die Konfiguration des im selben Öl enthaltenen Calarens (IX) biogenetisch mit der Konfiguration von IV und V verknüpft ist.



Wir danken Herrn Prof. G.Ourisson, Univ. Strasbourg für wertvolle Anregungen und Herrn Doz. Dr. G.Snatzke, Univ. Bonn für die Messung des Cotton-Effekts.

1. A.M. Shaligram, A.S. Rao und S.C. Bhattacharyya, Tetrahedron 18, 969 (1962)
S.M. Dixit, A.S. Rao und S.K. Paknikar, Chem. and Ind. 1967, 1256
2. G.L. Chetty, V.B. Zalkow und L.H. Zalkow, Tetrahedron Letters 3223 (1968)
3. H.C. Barrett und G. Büchi, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5665 (1967)
4. H. Hikino, T. Kohama und T. Takemoto, Tetrahedron 25, 1037 (1969)
5. T.G. Halsall, D.W. Theobald und K.B. Walshaw, J.chem.Soc.[London] 1964, 1029
6. J.A. Marshall und M.T. Pike, J.org.Chem. 33, 435 (1968)
7. P.A. Laurent, Bull.Soc.chim.France 1952, 615
8. D.W. Theobald, Tetrahedron 19, 2261 (1963), 20, 1455, 2593 (1964), 22, 2869 (1966)
G.L. Chetty, G.S. Krishna Rao, Sukh Dev und D.K. Banerjee Tetrahedron 22, 2311 (1966)