

RICHARD KUHN und KICHANG KUM

Über die absolute Konfiguration des Sorbinöls

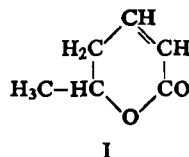
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 21. Februar 1962)

Das aus Sorbinöl durch katalytische Hydrierung entstehende linksdrehende δ -Caprolacton wurde mit NaBH_4 reduziert. Für das erhaltene Hexandiol-(1.5) wird die $s(+)$ -Konfiguration erwiesen.

Im Hinblick auf die noch ungeklärte Biogenese des Sorbinöls haben wir dessen absolute Konfiguration untersucht.

Das in Vogelbeeren vorkommende ungesättigte Lacton $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ hat die Struktur I, die durch eine Synthese des Racemats gesichert wurde¹⁾. Bei der katalytischen Hydrierung liefert das stark rechtsdrehende Sorbinöl linksdrehendes δ -Caprolacton¹⁾. Dieses konnten wir mit Natriumborhydrid praktisch quantitativ zum Hexandiol-(1.5) reduzieren, das sich als rechtsdrehend erwies. Als Vergleichssubstanzen dienten: 1. $s(+)$ -Propandiol-(1.2), dessen absolute Konfiguration durch eine vom Diaceton-D-mannit ausgehende Umwandlungsreihe bekannt war²⁾; das von uns aus $s(-)$ -Milchsäure-methylester mit NaBH_4 in glatter Reaktion erhaltene $s(+)$ -Propandiol-(1.2) zeigte genau denselben Drehwert, $[\alpha]_D^{25}$: $+15.5^\circ$ (in absol. Äthanol). 2. $r(-)$ -Pentantriol-(1.4.5), das, ausgehend von D-Glycerinaldehyd, synthetisiert wurde³⁾. Die $[\alpha]_D$ -Werte (Tab.) zeigen, daß dem rechtsdrehenden Hexandiol-(1.5) und dem linksdrehenden δ -Caprolacton die s -Konfiguration zukommt.



$[\alpha]_D$ -Werte (A = in absol. Äthanol, Py = in Pyridin)

Lacton der 5s-Hydroxy-hexen-(2)-säure-(1) (Sorbinöl)	+ 210° (A)
Lacton der 5s-Hydroxy-hexan-säure-(1) (Dihydrosorbinöl)	- 51° (A)
Kaliumsalz der 5s-Hydroxy-hexan-säure-(1)	+ 13° (A)
Phenylhydrazid der 5s-Hydroxy-hexan-säure-(1)	+ 6° (A)
s-Hexandiol-(1.5)	+ 15° (A)
r-Pentantriol-(1.4.5) ³⁾	- 12° (A)
s-Propandiol-(1.2)	+ 16° (A)
Bis-phenylurethan des s-Hexandiols-(1.5)	+ 15° (Py)
Tris-phenylurethan des r-Pentantriols-(1.4.5) ³⁾	- 18° (Py)
Bis-phenylurethan des s-Propandiols-(1.2)	- 13° (Py)

Daraus ergibt sich, daß auch die 5-Hydroxy-hexen-(2)-säure-(1), deren Lacton das Sorbinöl ist, s -Konfiguration hat. Die Anordnung am C-Atom 5 entspricht somit

¹⁾ R. KUHN und D. JERCHEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 413 [1943].

²⁾ E. BAER und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 70, 609 [1948].

³⁾ R. KUHN und R. BROSSMER, Angew. Chem. 74, 252 [1962]. Im Hinblick auf die genetischen Beziehungen, die hier erörtert werden, ist die Bezeichnung Pentantriol-(1.4.5) der gleichwertigen Bezeichnung Pentantriol-(1.2.5) vorzuziehen.

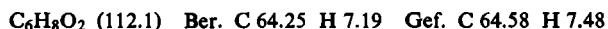
derjenigen eines Zuckers der L-Reihe. Da natürlich vorkommende Methylpentosen der L-Reihe angehören, schien es denkbar, daß eine solche durch reduktive Prozesse in Sorbinöl übergeführt wird. Im frischen Saft reifer Vogelbeeren konnten wir aber chromatographisch weder L-Rhamnose noch eine andere Methylpentose nachweisen; gefunden wurden Glucose, Fructose, Mannose und eine schneller als Methylpentosen wandernde Substanz, die mit TTC Rotfärbung gab.

Man wird in Betracht zu ziehen haben, daß die Vorstufe des Sorbinöls eine 3.5-Dihydroxy-hexan-säure-(1) ist. Die entsprechende Diketosäure $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ist bekannt; sie ließ sich jedoch mit Hydrogenasen tierischer Herkunft nicht hydrieren⁴⁾. Die β,δ -Diketo-capronsäure kann man sich aus 3 Moll. Acetyl-CoA bzw. aus 1 Mol. Acetoacetyl-CoA + 1 Mol. Acetyl-CoA entstanden denken, die β -Keto- δ -hydroxy-säure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus aktivem Acetaldehyd und Acetessigsäure.

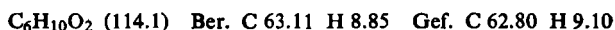
Dem DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENST sind wir für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. Dr. R. BROSSMER danken wir für seine Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sorbinöl: Aus 3.2 kg reifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*, Ernte 1961) wurden in beschriebener Weise¹⁾ 17.2 g Sorbinöl gewonnen. Sdp.₁₂ 103.5°, n_D^{25} 1.4718, $[\alpha]_D^{25}$: +49.3° (ohne Lösungsmittel), $[\alpha]_D^{25}$: +197° ($c = 6.3$, in absol. Äthanol), d_4^{20} 1.078; Lit.¹⁾: Sdp.₁₄ 104–105°, n_D^{18} 1.475, $[\alpha]_D^{18}$: +49.3° (ohne Lösungsmittel), $[\alpha]_D^{18}$: +210° (in absol. Äthanol), d_4^{18} 1.079.

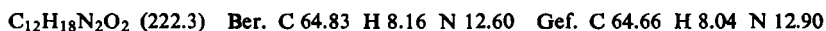


Dihydrosorbinöl (*s*(-)- δ -Caprolacton): 5.5 g (+)-Sorbinöl in 55 ccm absol. Äthanol nahmen mit 1 g Pd(OH)₂/BaSO₄ (5-proz.) in 30 Min. die berechnete Menge H₂ auf. Sdp.₁₁₋₁₂ 103–104°, Schmp. 31°, n_D^{25} 1.4426, $[\alpha]_D^{25}$: -47.2° (ohne Lösungsmittel), $[\alpha]_D^{25}$: -39.1° ($c = 4.1$, in absol. Äthanol), d_4^{21} 1.037; Lit.¹⁾: Sdp.₁₅ 105–106°, Schmp. 31°, $[\alpha]_D^{15}$: -51.4° (absol. Äthanol).

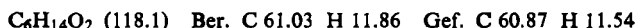


(+)-Kaliumsalz der *s*- δ -Hydroxy-capronsäure: Aus 1 g (-)-Dihydrosorbinöl in 50 ccm 1*n* äthanol. KOH. Im 1-dm-Rohr α_D^{24} : +0.25°.

(+)-Phenylhydrazid der *s*- δ -Hydroxy-capronsäure: 1.21 g (-)-Dihydrosorbinöl wurden 1 Stde. mit 1.26 g Phenylhydrazin in 10 ccm Äthanol gekocht. Aus Äthanol/Äther farblose Stäbchen. Schmp. 92°. $[\alpha]_D^{25}$: +5.7° ($c = 3$, in absol. Äthanol).



s(+)-Hexandiol-(1.5): 4.1 g (-)-Dihydrosorbinöl in ca. 20 ccm Wasser wurden zu 2.1 g NaBH₄ in 25 ccm Wasser getropft. Die Aufarbeitung mit Amberlite IR 120 lieferte die berechnete Menge des öligen Diols, das mehrfach mit absol. Methanol abgedampft wurde. Sdp._{0.5} 90°, n_D^{24} 1.4514, $[\alpha]_D^{24}$: +14.5° ($c = 2$, in absol. Äthanol).



Bis-phenylurethan: 2.6 g des *s*(+)-Hexandiols, mit 5 ccm Benzol und 6.3 g Phenylisocyanat versetzt, gaben auf Zusatz von 3 Tropfen Triäthylamin eine homogene Lösung, die 3 Stdn.

4) A. MEISTER, J. biol. Chemistry **184**, 117 [1950].

gekocht wurde. Das Rohprodukt erstarrte beim Verreiben mit Äthanol. Nach 2maligem Umlösen aus Benzol farblose Stäbchen vom Schmp. 108°. $[\alpha]_D^{24}$: +3.2° ($c = 4.4$, in absol. Äthanol). $[\alpha]_D^{25}$: +14.6° ($c = 3.6$, in Pyridin).

$C_{20}H_{24}N_2O_4$ (356.4) Ber. C 67.40 H 6.78 N 7.86 Gef. C 67.70 H 6.58 N 7.99

s(+)-Propandiol-(1.2): 18.7 g *s(-)-Milchsäure-methylester*, gelöst in wenig Wasser, tropfte man zu 10.5 g $NaBH_4$ in 100 ccm Wasser. Die Aufarbeitung mit Amberlite IR 120 führte nach mehrmaligem Abdampfen mit Methanol in berechneter Ausbeute zum (+)-Diol. Sdp.₁₂₋₁₃ 88–90°, n_D^{20} 1.4332, $[\alpha]_D^{25}$: +15.5° (ohne Lösungsmittel), d_4^{25} 1.041; Lit.²⁾: Sdp.₆ 76–78°, $n_D^{23.5}$ 1.4312, $[\alpha]_D^{25}$: +15.4° (ohne Lösungsmittel), d_4^{20} 1.04.

$C_3H_8O_2$ (76.0) Ber. C 47.36 H 10.52 Gef. C 47.29 H 10.44

Bis-phenylurethan: 3 g *s(+)-Propylenglykol-(1.2)*, 6 ccm Benzol und 11.7 g *Phenylisocyanat* wurden mit einer Spur *Triäthylamin* versetzt und 3 Stdn. gekocht, wobei 9.3 g *Bis-phenylurethan* ausfielen. Aus Benzol Prismen vom Schmp. 146–147°. $[\alpha]_D^{25}$: –13° ($c = 4.0$, in absol. Äthanol), $[\alpha]_D^{25}$: –13° ($c = 4.1$, in Pyridin).

$C_{17}H_{18}N_2O_4$ (314.3) Ber. C 64.95 H 5.77 N 8.91 Gef. C 64.95 H 5.45 N 9.15