

110. Über Sesquiterpene und Azulene.

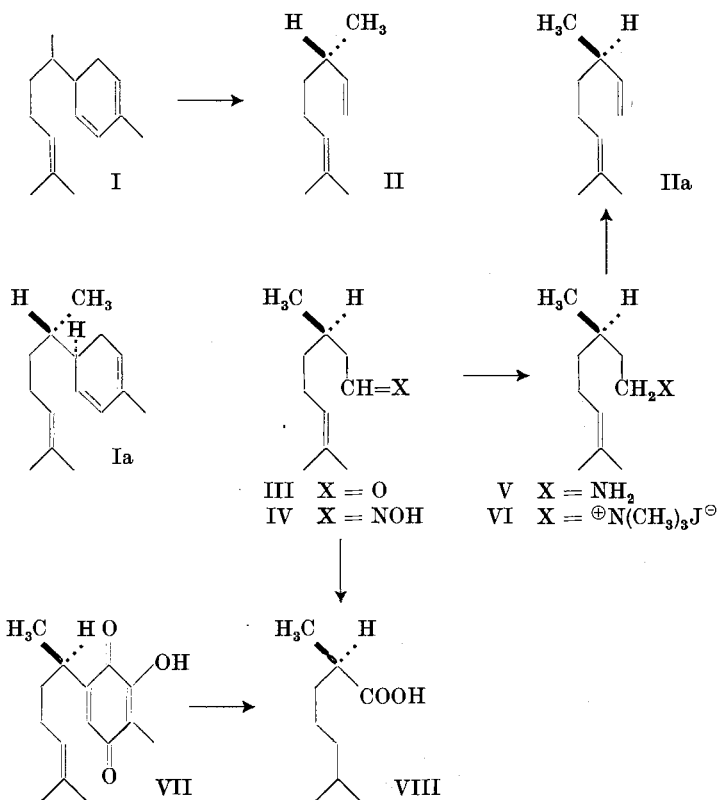
111. Mitteilung¹⁾.

Über die absolute Konfiguration des Zingiberens

von D. Arigoni und O. Jeger.

(26. III. 54.)

Im Zuge der Konstitutionsaufklärung des Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffes Zingiberen (I) haben A. Eschenmoser & H. Schinz²⁾ ein rechtsdrehendes 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (II) bereitet. Die Konfiguration dieses Abbauproduktes, welches noch das asymmetrische Kohlenstoffatom der langen Seitenkette des Zingiberens enthält, ist bisher nicht bestimmt worden. Wir haben nun den Antipoden IIa des

¹⁾ 110. Mitt. Helv. 37, Fasc. 4 (1954).²⁾ Helv. 33, 171 (1950).

Kohlenwasserstoffes II aus dem D-(+)-Citronellal (III)¹⁾ über die Zwischenprodukte IV, V und VI erhalten. Da schon früher *J. A. Mills*²⁾ die Konfiguration des ringständigen asymmetrischen Kohlenstoffatoms des Zingiberens abgeleitet hatte, folgt nun anhand der Ergebnisse dieser Untersuchung für dieses Sesquiterpen die vollständige Projektionsformel Ia.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung der absoluten Konfiguration des Zingiberens ist die Tatsache erwähnenswert, dass das Sesquiterpenchinon Perezon (VII)³⁾, welches das gleiche Kohlenstoffgerüst wie I besitzt, die antipodische Konfiguration am Asymmetriezentrum der Seitenkette aufweist. Diese Konfigurationszuteilung für das Perezon, welche bisher in der Literatur nicht vorgenommen wurde, stützt sich auf das Ergebnis des lange bekannten Abbaues von VII zu der D-(-)-2,6-Dimethyl-önanthensäure (VIII)³⁾, die auch aus dem D-(+)-Citronellal (III) entsteht⁴⁾.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁵⁾ 6).

D-(-)-Citronellal-oxim (IV). 10 g D-(+)-Citronellal (III)⁷⁾ wurden mit 6,46 g Hydroxylaminhydrochlorid und einigen cm³ 2-n. Natriumhydrogencarbonatlösung über Nacht bei 20⁰ geschüttelt. Nach der Aufarbeitung wurde das Oxim IV fraktioniert destilliert. Man erhielt so 9,18 g einer bei 130⁰ (13 mm) siedenden Fraktion mit folgenden Konstanten:

$$n_D^{20} = 1,4722, d_4^{20} = 0,8920, [\alpha]_D^{20} = -9,31^{\circ 8)}$$

3,380 mg Subst. gaben 8,732 mg CO₂ und 3,342 mg H₂O

C₁₀H₁₈ON Ber. C 70,96 H 11,32% Gef. C 70,50 H 11,06%

D-(+)-1-Amino-3,7-dimethyl-octen-(6) (V). Zu einer Suspension von 7,6 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ abs. Äther tropfte man langsam unter starkem Rühren eine Mischung von 8,87 g Citronellal-oxim (IV) und 50 cm³ abs. Dioxan zu. Die Mischung wurde noch 12 Std. am Rückfluss unter ständigem Rühren erhitzt, nachher in üblicher Weise aufgearbeitet und das erhaltene Amin fraktioniert destilliert. Bei 88⁰ (12 mm) destillierten 5,89 g Substanz, welche die folgenden Konstanten zeigte:

$$n_D^{19,5} = 1,4546, d_4^{19,5} = 0,8165, [\alpha]_D = +2,13^{\circ 9)}$$

M_D Ber. C₁₀H₂₁N |Γ = 51,33; Gef. 51,56

1) Der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf, möchten wir an dieser Stelle für die freundliche Überlassung dieses Präparates bestens danken.

2) Soc. 1952, 4976.

3) *F. Kögl & A. G. Boer*, R. 54, 779 (1935).

4) *J. v. Braun & W. Teuffert*, B. 62, 235 (1929).

5) Mitbearbeitet von *C. Béguin*, Diplomarbeit ETH., SS. 1953.

6) Die Siede- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die spez. Drehungen wurden in einem Rohr von 1 dm Länge gemessen.

7) Konstanten des Präparates: $n_D^{19,5} = 1,4490, d_4^{20} = 0,8549, [\alpha]_D^{18} = +12,12^{\circ}$.

8) *J. Zimmermann*, R. 50, 283 (1931), gibt für das Citronellal-oxim die folgenden Werte an: Sdp. 7 mm 124—125⁰, $n_D^{27,5} = 1,4711, d_4^{27,5} = 0,8971$.

9) Für ein durch Reduktion von Menthonitril bereitetes Präparat gibt *O. Wallach*, A. 278, 313 (1893), folgende Werte an: $n_D^{20} = 1,45, d_4^{20} = 0,8075, \alpha_D = +1,10^{\circ}$.

3,792 mg Subst. gaben 10,759 mg CO₂ und 4,630 mg H₂O
 3,751 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (22°; 721 mm)
 C₁₀H₂₁N Ber. C 77,35 H 13,63 N 9,02%
 Gef. „ 77,43 „ 13,66 „ 9,16%

D-(–)-2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (IIa). 4,97 g Amin V in 50 cm³ abs. Methanol wurden mit 7,1 g Methyljodid in 30 cm³ abs. Methanol versetzt und 5 Std. am Rückfluss erhitzt. Danach wurden 1,09 g Natriumcarbonat zugegeben und das Reaktionsgemisch noch weitere 30 Min. gekocht. Anschliessend wiederholte man in gleicher Weise die erschöpfende Methylierung mit Methyljodid und Natriumcarbonat, gab dann nochmals 7,1 g Methyljodid zu und erhitzte das Gemisch 5 Std. auf 55°. Danach wurde das Lösungsmittel am Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Man erhielt so 9,76 g Substanz, die aus Methanol-Äther dreimal umkristallisiert, das bei 207–208° schmelzende Ammoniumsälz VI lieferte. Für den weiteren Abbau wurde jedoch das Rohprodukt VI verwendet. Dabei behandelte man 6,87 g Substanz, gelöst in wenig Wasser, unter Rühren mit frisch aus 6,46 g Silbernitrat bereitetem Silberoxyd auf dem Wasserbade. Anschliessend wurde abfiltriert und das Filtrat bei Normaldruck destilliert. Die Aufarbeitung des Destillates und Destillation der erhaltenen neutralen Reaktionsprodukte gab eine bei 144–145° (730 mm, Kragenkolben) siedende Fraktion. Zur Analyse gelangte eine dreimal über Natrium destillierte Probe, die folgende Konstanten zeigte: $n_D^{19} = 1,4364$, $d_4^{14} = 0,7574$, M_D Ber. C₁₀H₁₈ $\sqrt{2} = 47,44$; Gef. 47,76. $[\alpha]_D = -9,82^\circ$ ($c = 6,18$ in Chloroform).

3,161 mg Subst. gaben 9,892 mg CO₂ und 3,797 mg H₂O
 C₁₀H₁₈ Ber. C 86,97 H 13,13% Gef. C 85,40 H 13,44%

Für das beim Abbau des Zingiberens erhaltene Präparat II haben A. Eschenmoser & H. Schinz¹⁾ $n_D^{22} = 1,4370$, $d_4^{22} = 0,7566$ und $\alpha_D^{22} = +8,68^\circ$ (in Substanz) gefunden. Die aus D-(+)-Citronellal und aus Zingiberen bereiteten Präparate II und IIa weisen im IR. ein identisches Absorptionsspektrum auf.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Durch Abbau des D-(+)-Citronellals (III) erhält man das D-(–)-2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (IIa), welches den Antipoden des früher aus Zingiberen bereiteten Kohlenwasserstoffs II darstellt. Anhand dieses Ergebnisses und früherer Diskussionen kann man für das Zingiberen die vollständige Projektionsformel Ia ableiten.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Helv. **33**, 171 (1950).