

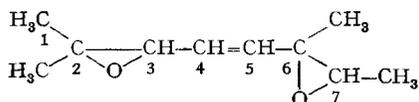
152. Etudes sur les matières végétales volatiles. CIC [I]

Sur la structure du «diépoxyde d'allo-ocimène»

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio

(5 III 66)

Nous avons décrit dans une récente communication [2] deux «diépoxydes d'allo-ocimène» distingués par la stéréoisomérisie sur l'anneau époxydique renfermant les C en 6 et en 7. Nous avons évoqué à ce sujet une publication de DOYLE, ROCKWELL, EARL ROYALS & STUMP JR. [3] considérant ces substances, d'après leurs spectres IR. et de RMN., comme vraisemblablement stéréoisomères par la liaison éthylénique. De leur côté [4], ARBUSOW, VIL'CHINSKAYA, SAMITOV & YULDASHEVA, ont apporté de nouveaux arguments en faveur de la structure reconnue dès 1956 par DESALBRES et nous-même. Seule demeure en question pour ces auteurs la stéréochimie sur le C en 7.



DOYLE *et al.* [3] ont relevé dans les spectres IR. de l'un des diépoxydes une forte absorption de 975 cm^{-1} , déplacée à 968 cm^{-1} chez l'autre mais associée, chez ce dernier, à une absorption traduite dans un épaulement (shoulder) à 990 cm^{-1} . C'est cette autre absorption qu'ils considèrent comme caractéristique de $-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans}$.

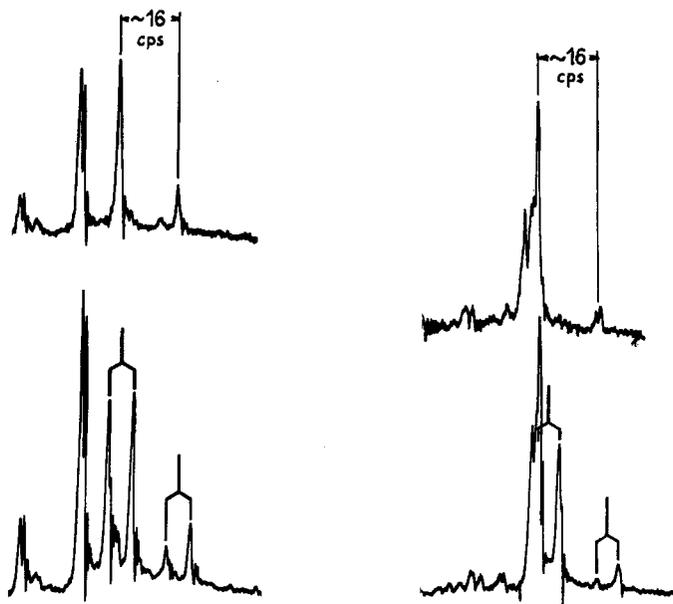
Nous avons trouvé pour notre part, dans les spectres des deux isomères, une très forte absorption de 970 cm^{-1} (à $\pm 1\text{ cm}^{-1}$), effectivement accompagnée dans l'un des deux d'un épaulement de 990 cm^{-1} . La puissante absorption de 970 cm^{-1} que nous avons attribuée à $\delta(\text{C}-\text{H})$ dans $-\text{CH}=\text{CH}-\text{trans}$ a été décelée par l'un de nous et WOLF [5], à 975 cm^{-1} dans le mélange des diméthyl-2,6-octène-4-diols-2,7 obtenu par réduction des diépoxydes à l'hydrure de lithium-aluminium; elle s'efface sensiblement du spectre des diols saturés, ne laissant subsister que de faibles absorptions qui ont, évidemment, d'autres origines. Enfin les spectres des deux diépoxydes sont très voisins entre 750 et 400 cm^{-1} , dans la région où devrait apparaître l'absorption bien connue $\delta(\text{C}-\text{H})$ de $-\text{CH}=\text{CH}-\text{cis}$. Nous rejetons donc l'interprétation des spectres IR. donnée par DOYLE *et al.*

Nous avons repris l'examen de deux préparations de diépoxydes réalisées par chromatographies de vapeurs, analogues de celles décrites précédemment [2], au moyen de la spectroscopie de RMN. Cet examen, effectué à 60 Mc et à 100 Mc , a porté particulièrement sur les signaux du système *AB* des protons oléfiniques et sur l'élimination, par l'usage de la double résonance, du dédoublement dû au proton porté par le C en 3.

La constante de couplage (J_{AB}) est de 16 cps pour l'une et pour l'autre des deux préparations. Le dédoublement se retrouve à 100 Mc aussi bien qu'à 60 Mc . Le couplage additionnel s'efface en double résonance pour ne laisser subsister que le seul

J_{AB} . La valeur 16 cps de la constante de couplage établit que les protons oléfiniques se trouvent en *trans* dans l'un comme dans l'autre des isomères.

Ainsi nous maintenons les structures attribuées aux deux époxydes dans notre précédente communication [2].



A gauche, spectres à 100 Mc du *trans*-4,5-*trans*-6,7-diépoxyde, à droite ceux du *trans*-4,5-*cis*-6,7-diépoxyde. Dans les spectres supérieurs, enregistrés en double résonance, le dédoublement dû au proton porté par le C-3 est éliminé, seul subsiste le dédoublement J_{AB} .

Nous remercions M. GERHARD ENGLERT (F. HOFFMANN-LA ROCHE S.A.) ainsi que M. ERNST BILLETER (GIVAUDAN S.A.) de leur concours dans l'enregistrement et dans l'interprétation des spectres de RMN.

Partie expérimentale. – Les diépoxydes stéréoisomères ont été isolés dans les conditions déjà exposées [2], par Mlle YVETTE SCHMIDELY, à partir de produits enrichis par distillation dans l'appareil à bande tournante de HAAGE. Les chromatographies analytiques ont montré que les préparations réalisées renfermaient plus de 93% de l'un des isomères. La présence des produits secondaires explique les signaux faibles accompagnant ceux dus au système AB des protons oléfiniques.

Les spectres IR. ont été enregistrés sur spectromètre BECKMAN IR. 9, et les spectres de RMN., sur des spectromètres VARIAN A 60 et H 100, avec des solutions dans le deutérochloroforme.

SUMMARY

The allo-ocimene diepoxides described in our recent communication are *trans* ($-\text{CH}=\text{CH}-$) as announced, and not *cis/trans* stereoisomers.

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN SOCIÉTÉ ANONYME
1214 Vernier (Genève)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXCVIII^e comm.: *Helv.* 49, 1029 (1966).
 [2] Y. R. NAVES & P. ARDIZIO, *Helv.* 49, 617, 1226 (1966).
 [3] W. C. DOYLE, J. N. ROCKWELL, E. EARL ROYALS & J. H. STUMP, *J. org. Chemistry* 29, 3735 (1964).
 [4] B. A. ARBUSOW, A. R. VIL'CHINSKAYA, YU. YU. SAMITOV & L. K. YULDASHEVA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 164, 1041 (1965).
 [5] Y. R. NAVES & B. WOLF, *Bull. Soc. chim. France*, 1957, 1039.

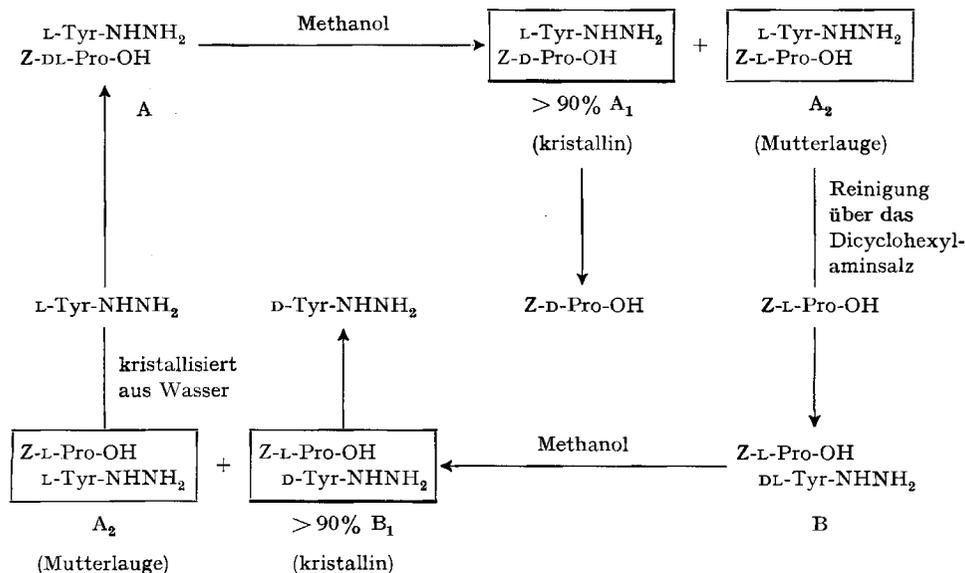
153. L-Tyrosinhydrazid als optisch aktive Base zur Spaltung von DL-Prolin, DL-Alanin und DL-Isoleucin in die optischen Antipoden

von K. Vogler und P. Lanz

(5. IV. 66)

Zur Synthese von Analoga verschiedener Polypeptid-Wirkstoffe mit D-Aminosäuren [1] wurde das schwer zugängliche D-Prolin benötigt. Dieses wurde bisher durch asymmetrische Verseifung von DL-Prolinamid [2] mittels Schweinenieren-Amidase oder totalsynthetisch aus D-Glutaminsäure [3] hergestellt.

Um den biochemischen Weg, der sich zur Herstellung grösserer Mengen wenig eignet, oder das langwierige totalsynthetische Verfahren zu umgehen, haben wir eine Racematspaltung ausgearbeitet, die sich in verschiedener Hinsicht als aussichtsreich, ergiebig und ausbaufähig erwies¹⁾.



¹⁾ Zum Patent angemeldet.