

DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DES SESAMINS UND PINORESINOLS

K. Freudenberg und G. S. Sidhu

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität

und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes

und der Polysaccharide, Heidelberg

(Received 19 July 1960)

(+)-SESAMIN (I) (Schmp. 121-122°, $[\alpha]_D^{25} = + 71^\circ$, 1,3 Gewicht% in Chloroform) kann in (+)-Asarinin (II) (Schmp. 121-123°, $[\alpha]_D^{25} = + 120^\circ$)^{1,2} und in (+)-Epi-asarinin (III) (Schmp. 168-171°, $[\alpha]_D^{25} = + 385^\circ$)³ umgelagert werden. Bei der Hydrierung haben wir aus diesen drei Substanzen dasselbe (-)-Dihydro-cubebin (VII) erhalten, das schon Bruchhausen und Gerhard⁴ aus (+)-Sesamin gewonnen hatten; aus (-)-Asarinin erhielten sie (+)-Dihydro-cubebin. I, II und III haben demnach an den die C_6C_3 -Einheiten verbindenden C-Atomen dieselbe Konfiguration. Huang-Minlon⁵ sowie Kaku und Ri⁶ haben (-)-Asarinin durch Entmethylierung, Umlagerung und Methylierung in (-)-Pinoresinol-dimethyläther verwandelt; ferner hat Erdtman⁷ aus (+)-Sesamin und (+)-Pinoresinol

¹ S. Bertram, J.v.d. Steur und H. Waterman, Biochem. Z. 197, 1 (1928).

² T. Kaku, N. Kutani und J. Takahashi, J. Pharm. Soc. Japan 56, 80 (1936); Chem. Zentr. 36, II, 2925 (1936).

³ M. Beroza, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5082 (1956).

⁴ F.v. Bruchhausen und H. Gerhard. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 72, 830 (1939).

⁵ Huang-Minlon, Ber. Dtsch. Chem. Soc. 70, 951 (1937).

⁶ T. Kaku und H. Ri, J. Pharm. Soc. Japan 57, 289 (1937); Chem. Zentr. 38, I, 3217 (1937).

⁷ H. Erdtman und Z. Pelchowicz, Chem. & Ind. 567 (1955).

das gleiche (+)-Bis-hydroxymethyl-bernsteinsäure-lacton (VIII) erhalten; das bedeutet, daß (-)-Sesamin (I) und seine Umlagerungsprodukte (II und III) an den genannten Kohlenstoffatomen die gleiche absolute Konfiguration wie (+)-Pinoresinol (IV) und (+)-Epi-pinoresinol (V) (voranstehende Abhandlung) haben. Sie ist in den folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht.

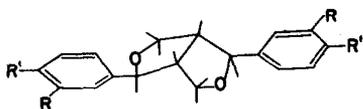
Demnach unterscheiden sich die rechtsdrehenden Lignane der Sesaminreihe in der Konfiguration der Carbinol-äther-gruppe. Die positive Drehung steigt vom (+)-Sesamin (I) zum (+)-Asarinin (II) zum (+)-Epi-asarinin (III). Dies ist nur möglich, wenn die beiden Äthergruppen des (+)-Sesamins die Konfiguration der D-(-)-Mandelsäure (IX)⁸ oder des (-)-Ephedrins (X)⁹ oder des (+)-Catechins (XI)¹⁰ haben. Diese 3 Substanzen erleiden bei der Umkehrung der Carbinol- oder Carbinol-äthergruppe eine kräftige Verschiebung nach rechts. Der Verschiebungssatz des optischen Drehungsvermögens ist in diesem Fall ohne Einschränkung anwendbar. Für die Gruppe des (+)-Sesamins folgen daraus die absoluten Konfigurationen I, II und III.

Beroza,³ der das (+)-Epi-asarinin (III) aufgefunden hat, hat zugleich beobachtet, daß es im Gleichgewicht der Umlagerung hinter (+)-Asarinin und (+)-Sesamin zurücktritt. Er folgert daraus, daß die Benzolkerne des Epi-asarinins sich räumlich behindern und teilt ihm deshalb die diaxiale Form entsprechend III zu. Das Raummodell zeigt jedoch, daß sich die Benzolkerne in III nicht behindern. Als Erklärung für die relative Labilität des Epi-asarinins dürfte die diaxiale Konformation genügen.

⁸ K. Freudenberg, F. Brauns und H. Siegel, Ber. Dtsch. Chem.Ges. 56, 193 (1923); K. Freudenberg und L. Markert, Ibid. 58, 1953 (1925).

⁹ K. Freudenberg und F. Nikolai, Liebigs Ann. 510, 223 (1934).

¹⁰ K. Freudenberg; Sci. Proc. Roy. Soc. (Dublin) 27, 153 (1956).



identisch mit:

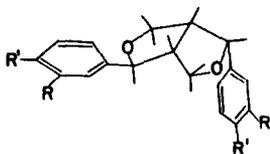


I $R, R' = -O-CH_2-O-$:

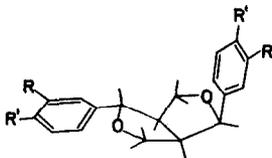
(+) - Sesamin

IV $R = OCH_3, R' = OH$:

(+) - Pinoresinol



identisch mit:

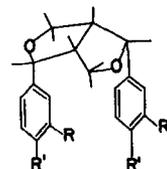


II $R, R' = -O-CH_2-O-$:

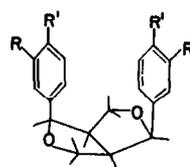
(+) - Asarlinin

V $R = OCH_3, R' = OH$:

(+) - Epi-pinoresinol



identisch mit:

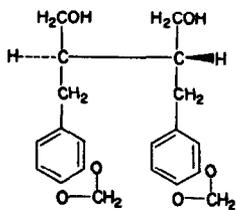


III $R, R' = -O-CH_2-O-$:

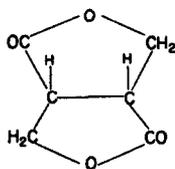
(+) - Epi-asarlinin

VI $R = OCH_3, R' = OH$:

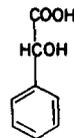
(+) - Dia-pinoresinol



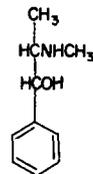
VII (-) - Dihydro-cubebin



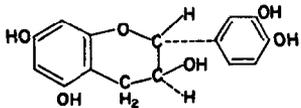
VIII (+) - Bis-hydroxy-methyl-bernstein-säure-lacton



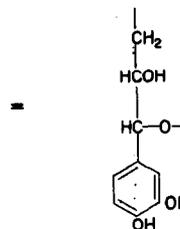
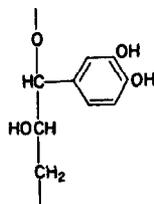
IX D (-) - Mandelsäure



X (-) - Ephedrin



XI (+) - Catechin



Pinoresinol ist symmetrisch,¹¹ Epi-pinoresinol unsymmetrisch¹² gebaut. (+)-Epi-pinoresinol (V) dreht weiter nach rechts als (+)-Pinoresinol (IV) (vorangehende Abhandlung). Nach der Umlagerung der Dimethyläther von (+)-Pinoresinol und (+)-Epi-pinoresinol findet sich in geringer Menge ein höher drehendes Isomeres, das auch Erdtman¹³ beobachtet hat. Die Reindarstellung des Dimethyläthers dieses (+)-Dia-pinoresinols (IV), wie wir es nennen, ist uns auch noch nicht gelungen. Die Zuteilung der Formeln IV, V und VI für (+)-Pinoresinol, (+)-Epi-pinoresinol und (+)-Dia-pinoresinol erfolgt aus denselben Gründen wie in der Reihe des Sesamins.

Die von Lund¹⁴ wiedergegebene Raumformel stellt ein Derivat des (-)-Pinoresinols dar.

¹¹ H. Erdtman, Svensk Kem. Tidskr. 48, 236 (1936).

¹² J. Gripenberg, Acta Chem. Scand. 2, 82 (1948).

¹³ H. Erdtman, Svensk Kem. Tidskr. 48, 236 (1936).

¹⁴ E.W. Lund, Acta Chem. Scand. 14, 496 (1960).