

DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DES (-)- $\beta$ -TETRALOLS UND DES AGRIMONOLIDES

Hisao Arakawa, Noboru Torimoto und Yukio Masui

Science Education Institute of Osaka Prefecture, Karitacho, Sumiyoshiku, Osaka, Japan

(Received in Japan 3 June 1968; received in UK for publication 25 June 1968)

In diesem Bericht ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Agrimonolides (I)<sup>1</sup> durch die Verknüpfung mit dem (-)- $\beta$ -Tetralol (IV), dessen absolute Konfiguration zugleich hiermit festgestellt wurde, beschrieben worden.

Zuerst wurde (-)- $\beta$ -Tetralol (IV),  $[\alpha]_D^{19} = -72.2^\circ$  ( $c = 1.61$  in  $C_2H_5OH$ ), Schmp.  $45-46^\circ$ , mit Methyljodid und Silberoxyd in das 2-Methoxy-tetralin (V),  $[\alpha]_D^{18} = -27.5^\circ$  ( $c = 1.36$  in  $C_2H_5OH$ ), Sdp.<sub>8.5</sub>  $106-107^\circ$ , übergeführt, das dann in 90-proz. Methanol/Chloroform (1:1) ozonisiert und anschliessend mit Perameisensäure oxydiert wurde. Der gewonnene Sirup, der von der gebildeten Oxalsäure befreit wurde, lieferte mit Diazomethan (-)- $\beta$ -Methoxyadipinsäure-dimethylester  $C_9H_{16}O_5$  (VIb),  $[\alpha]_D^{19} = -9.3^\circ$  ( $c = 5.15$  in  $CHCl_3$ ) (Lit.<sup>2</sup>:  $[\alpha]_D = -8.8^\circ$ ), dessen absolute Konfiguration schon bekannt ist.<sup>3</sup> Der Ester wurde durch NMR-Spektrum und Analyse charakterisiert. Damit ist die absolute Konfiguration des (-)- $\beta$ -Tetralols als (S)-Konfiguration (IV) sichergestellt.<sup>4</sup>

Hierauf wurde das (S)-(-)- $\beta$ -Tetralol wie oben erwähnt ozonisiert, verestert und gaschromatographiert. Dabei wurde eine Mischung (IIb) von  $\beta$ -Hydroxyadipinsäure-dimethylester und Butyrolacton- $\gamma$ -essigsäure-methylester mit dem Drehwert  $[\alpha]_D^{18} = +38.9^\circ$  ( $c = 4.36$  in  $C_2H_5OH$ ) gewonnen. Das IR-Spektrum zeigte eine OH-Bande bei  $3540\text{ cm}^{-1}$  und eine CO-Bande des  $\gamma$ -Lactons bei  $1775\text{ cm}^{-1}$ . Aus IIb erhielt man mit Hydrazinhydrat in Alkohol (S)-(+)- $\beta$ -Hydroxyadipinsäure-dihydrazid  $C_6H_{14}O_5N_4$  (III) mit dem Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +26.4^\circ$  ( $c = 1.06$  in  $ln-HCl$ ) und einem Schmp. von  $156-157^\circ$ .

Agrimonolid (I),  $[\alpha]_D^{18} = +8.1^\circ$  (c = 3.22 in  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ), Schmp. 175.5-176.5 $^\circ$ , wurde dann auf gleiche Weise behandelt. Aus der Mischung (IIb),  $[\alpha]_D^{19} = +37.9^\circ$  (c = 1.40 in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), wurde das (S)-(+)- $\beta$ -Hydroxyadipinsäure-dihydrazid (III),  $[\alpha]_D^{19} = +28.2^\circ$  (c = 1.12 in  $\text{ln-HCl}$ ), Schmp. 156-157 $^\circ$ , erhalten.

Durch IR-Spektrum und Misch-Schmp. wurde die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Hydrazide (III) gesichert.

Hiermit ist die absolute Konfiguration des (-)- $\beta$ -Tetralols und des Agrimonolides in beiden Fällen als (S)-konfiguriert bestimmt worden.

Es ist bemerkenswert, dass I die gleiche absolute Konfiguration am C-Atom 3 des Dihydroisocumarin-Gerüsts wie das Phyllo dulcin (VII)<sup>5</sup> hat und dass bei 260 m $\mu$  das Vorzeichen des CD beider Verbindungen in Methanol positiv ist (I,  $[\theta]_{268} = +9400$ ; VII,  $[\theta]_{257} = +8600$ ).

Herrn Prof. Dr. Munio Kotake danken wir bestens für seine Anregung zu der vorliegende Arbeit und Herrn Dr. Kaoru Kuriyama, Shionogi Pharm. Co., für die Aufnahme der Circular dichrogramme.

#### Literatur

- 1) M. Yamato, *Yakugaku Zasshi* 78, 1086 (1958), 79, 1069 (1959).
- 2) M. Viscontini und P. Miglioretto, *Helv. Chim. Acta* 38, 930 (1955).
- 3) K. Brenneisen, Ch. Tamm und T. Reichstein, *ibid* 39, 1233 (1956).
- 4) Diese (S)-Konfiguration (IV) stimmt mit der Annahme von D. Battail-Robert und D. Gagnaire, *Bull. Soc. Chim. France* 33, 208 (1966) überein.
- 5) H. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 200 (1960). H. Arakawa und M. Nakazaki, *Chem. and Ind.* 1959, 671.

