

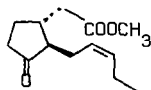
NEUE INHALTSSTOFFE DES JASMINBLUETENABSOLUES
MIT CYCLOPENTANGERUEST

Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky
Givaudan-Esrolko AG, Forschungsgesellschaft
CH-8600 Dübendorf-Zürich

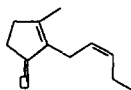
(Received in Germany 26 July 1974; received in UK for publication 8 August 1974)

Summary: New cyclopentanoid trace components 4, 5 and 6b have been isolated from jasmin absolute prepared from a concrète of Italian origin. Their structures were derived from spectroscopical data and chemical correlations with known compounds.

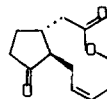
Obwohl gerade die Untersuchungen der jüngsten Zeit^{1,2)} zur Entdeckung von über 100 Komponenten im Jasminblütenöl geführt haben, gelang es nicht, die Reihe der Cyclopentanon-Derivate über den Stand von 1962³⁾ zu erweitern. Zu diesen Derivaten gehören der olfaktisch sehr interessante Jasmonsäuremethylester 1, das bereits lange bekannte Jasmon 2 sowie das praktisch geruchlose Jasmolacton 3^{4,5)}.



1



2



3

Wir fanden nun bei der Analyse eines Absolues, das aus dem Concrète der Blüten von *Jasminum grandiflorum* L. italienischen Ursprungs hergestellt wurde, drei Ester 4a, 4b, 5 und ein Lacton 6b als Spurenkomponenten, denen ebenfalls das Cyclopentan(on)-Gerüst zu Grunde liegt. Sie wurden gas-chromatographisch zwischen 1 und dem schon früher von E. Demole et al.⁶⁾ beschriebenen Phytol eluiert (Tab. 1).

Tabelle 1: Relative Retentionszeiten neuer Spurenkomponenten des Jasminblütenöls

Verbindung	rel. Retention
trans-Methyljasmonat <u>1</u>	1,00
trans-Aethyljasmonat <u>4a</u>	1,07
cis-Aethyljasmonat <u>4b</u>	1,09
Methyldehydrojasmonat <u>5</u>	1,20
β -Jasmonsäurelacton <u>6b</u>	1,60
Phytol	2,10
Jasmolacton <u>3</u>	2,60

GC-Bedingungen:

Carlo Erba, Modell GI mit FID

Säule: 3 m lang, \varnothing 3 mm

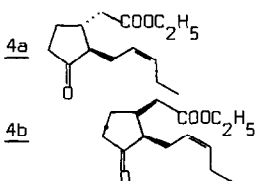
Stationäre Phase: 2 % Carbowax 20 M

Träger: Chromosorb G/AWDMCS 60/80 mesh

Temperatur: 230^o C

Gasfluss: 50 ml Helium/Min

Der Verbindung mit der niedrigsten relativen Retentionszeit kann aufgrund der spektralen Daten sowie der von 1 ausgehenden Partialsynthese die Struktur des Jasmonsäureäthylesters 4a zuerzählt werden. Ihr folgt unmittelbar das bezüglich der Lage der Substituenten im Cyclopentanring cis-konfigurierte Isomere 4b nach. Das aus dem Naturprodukt isolierte Gemisch enthielt 93 % 4a und 4 % 4b, dem von der Isolierung her noch 3 % 1 anhafteten.



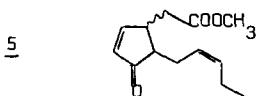
$$[\alpha]_D^{20} = -79,6^{\circ} (\text{CHCl}_3, c = 0,396)$$

$$\text{IR: } 1731, 1196, 1102, 1020, 740 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{NMR: } 0,98(3\text{H}, t, J = 7 \text{ cps}); 1,28(3\text{H}, t, J = 7,1 \text{ cps}); 4,20(2\text{H}, q, J = 7,1 \text{ cps}); 5,40(2\text{H}, m)$$

$$\text{MS: } \frac{238 (53), 193 (19), 170 (20), 151 (74), 109 (30), 95 (35), 83 (100), 67 (34), 55 (44), 41 (71)}$$

Der dritte Ester, der zusammen mit γ -Dodecalacton, einem bis jetzt ebenfalls noch nicht beschriebenen Jasmininhaltsstoff, eluiert wurde, erwies sich als identisch mit dem von P. Ducos und F. Rouessac⁷⁾ synthetisch erhaltenen 4,5-Dehydrojasmonsäuremethyl-ester 5^{*)}. Unsere zur Charakterisierung gelangte Probe besaß eine Reinheit von rund 85 %.



$$[\alpha]_D^{20} = +43,8^{\circ} (\text{CHCl}_3, c = 0,647)$$

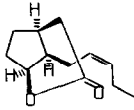
$$\text{IR: } 1740, 1712 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{NMR: } 0,98(3\text{H}, t, J = 7 \text{ cps}); 3,70(3\text{H}, s); 5,38(2\text{H}, m); 6,20(1\text{H}, dd, J_1 = 6 \text{ cps}, J_2 = 2 \text{ cps}); 7,70(1\text{H}, dd, J_1 = 6 \text{ cps}, J_2 = 2 \text{ cps})$$

$$\text{MS: } \frac{222 (13), 154 (56), 133 (22), 119 (17), 107 (21), 95 (100), 94 (31), 79 (20), 55 (24), 41 (45)}$$

Für den vierten neuen Inhaltsstoff wird anhand der Spektren sowie der Partialsynthese die Struktur eines all-cis-konfigurierten δ -Jasmonsäurelactons 6b vorgeschlagen.

6b



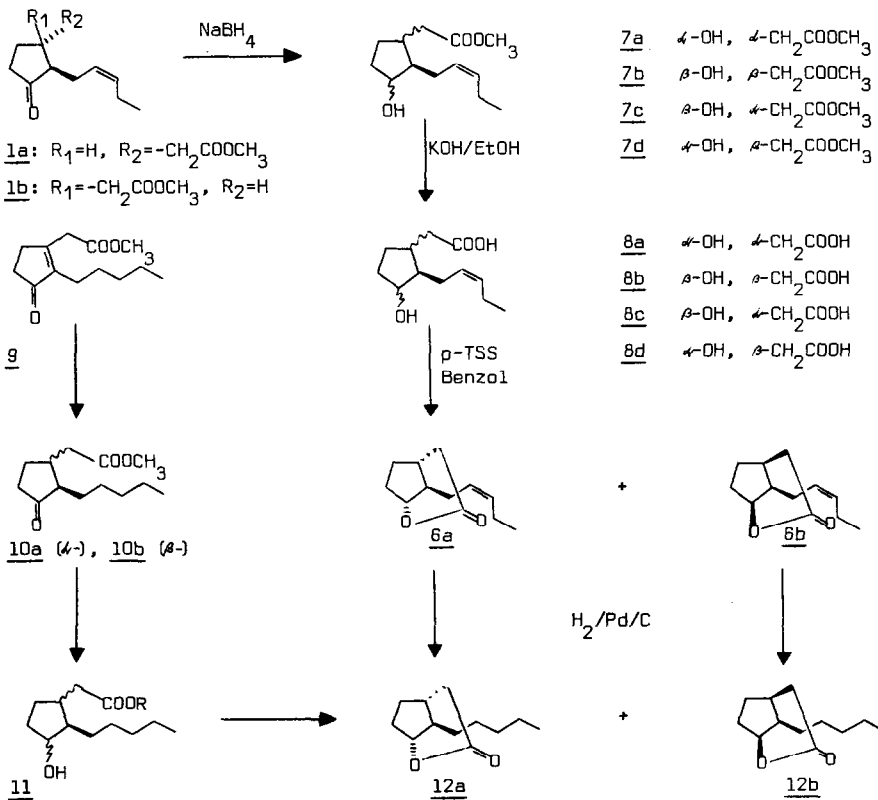
$$[\alpha]_D^{20} = -47,4^{\circ} \text{ (CHCl}_3, C = 0,775, \text{ Reinheit } 85 \%)$$

$$\text{IR: } 1738, 1215, 1189, 1140, 1058, 1000, 930, 900, 710 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{NMR: } \delta 1,00(3\text{H, t, } J = 7 \text{ cps}); 4,63(1\text{H, m}); 5,45(2\text{H, m})$$

$$\text{MS: } \frac{194}{79} (4), \frac{134}{68} (50), \frac{125}{67} (27), \frac{119}{55} (22), \frac{93}{41} (27), \frac{79}{41} (69), \frac{68}{55} (65), \frac{67}{55} (50), \frac{55}{41} (31), \frac{41}{41} (100)$$

Wir verwendeten für die Synthese ein aus dem Jasminblütenöl isoliertes Gemisch von 94 % trans-1, dessen Absolute Konfiguration von R.K. Hill und A.G. Edwards⁸⁾ bestimmt worden war, und 5 % cis-1 ($[\alpha]_D^{20} = -83,4^{\circ}$ (CHCl₃, C = 4,73)). Die Reaktionsfolge führte über das Gemisch der Hydroxyester 7a - d und Hydroxycarbonsäuren 8a - d zu einem Gemisch zweier Lactone (6a und 6b) im Verhältnis 20:1, wobei nur 8a und 8b mit cis-konfigurierten Substituenten in 1,3-Stellung den Lactonring schliessen können.



Die beiden Lactone wurden präparativ-gas-chromatographisch getrennt. Das nur in geringer Menge gebildete Isomere 6b aus der Partialsynthese erwies sich in allen Spektren als identisch mit dem isolierten Naturprodukt. Die Lage der Doppelbindung in der Seitenkette von 6b ist durch die Synthese aus 1a/1b gegeben, da das Naturprodukt keine trans-2-Pentenyl-Seitenkette enthält.

Wir verknüpften ferner 6a und 6b einzeln mit den Dihydrolactonen 12a und 12b, die wir zuvor ausgehend von 2-Pentyl-cyclopent-2-en-1-on-3-essigsäure 9 ^{**1} über das 1:1-Gemisch des Methylidihydrojasmonats 10a/10b auf bekanntem Weg ³⁾ hergestellt hatten.

Die IR-, NMR- und MS-Spektren sowie die GC-Daten der Hydrierungsprodukte von partial-synthetischem 6a bzw. 6b waren mit denjenigen der auf dem zweiten Weg hergestellten Lactone 12a bzw. 12b identisch. Die natürliche Verbindung 6b zeigte nach Ueberführung in 12b auf einer 50 m-Kapillarsäule (UCON HB 5100) absolut identisches Retentionsverhalten wie die partial-synthetische Probe.

*) Für die Ueberlassung von Vergleichsspektren möchten wir Prof. Rouessac an dieser Stelle verbindlichst danken.

***) Wir danken P. Oberhänsli, Givaudan-Esrolko AG, für die Bereitstellung des Ausgangsmaterials.

Bibliographie

- 1) E.H. Polak, *Cosm. Perf.* 88, No 6, 46 (1973)
- 2) J. Stoffelsma, G. Sipma, H. Browner, A.M. Cohen
Preprints for Joint Symposium on Recent Advances in Perfumery,
British Soc. of Perfumers, May 1973
- 3) E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, *Helv. chim. Acta* 45, 675 (1962)
- 4) Y.R. Naves, A.V. Grampoloff, *Helv. chim. Acta* 25, 1500 (1942)
- 5) E. Demole, B. Willhalm, M. Stoll, *Helv. chim. Acta* 47, 1152 (1964)
- 6) E. Demole, E. Lederer, *Bull. Soc. chim. France* 1958, 1128
- 7) P. Ducos, F. Rouessac, *Tetrahedron* 29, 3233 (1973)
- 8) R.K. Hill, A.G. Edwards, *Tetrahedron* 21, 1501 (1965)