

DAS LACTON DER 5-HYDROXY-CIS-2,CIS-7-DECADIENSAEURE UND WEITERE LACTONE

AUS DEM ABSOLUE DER BLUETEN VON POLIANTHES TUBEROSA L

Roman Kaiser und Dietmar Lampersky

Givaudan Forschungsgesellschaft AG, CH-Dubendorf-Zurich

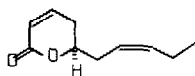
(Received in Germany 20 February 1976; received in UK for publication 8 April 1976)

Das Absolute der Blüten von Polianthes tuberosa L (Amaryllidaceae) wird wegen seines blumigen exotischen Geruchs auf dem Gebiet der Parfümerie sehr geschätzt. In der neueren Literatur liegen praktisch keine Angaben über seine Zusammensetzung vor, während die Standardwerke^{1,2)} folgende Inhaltsstoffe beschreiben: Geraniol, Nerol, Benzylalkohol und ihre Acetate, Farnesol, Eugenol, Methyl- und Benzylbenzoat, Methylsalicylat und Methylanthranilat. Wir fanden bei der Destillation eines französischen Absolues (Ernte 1973, Camille, Grasse), dass sich ein charakteristischer Teil des Tuberosengeruchs in rund 10% des destillierbaren Anteiles ($K_{p,0,03}^{128^{\circ}}$ bis 150°C) konzentriert. Die säulenchromatographische Auftrennung dieser Partie (Kieselgel, Hexan/Äther 3/1) lieferte neben dem (+)- δ -Decalacton 2 ($t_r^* = 0,53$), Massolacton 3³⁾ ($t_r = 0,93$) und dem (+)- δ -Lacton der 5-Hydroxy-cis-7-decensäure 4 ($t_r = 1,00$) eine Spurenkompone mit Molekulargewicht 166 ($t_r = 1,09$) bis zu 10% angereichert. Präparativ-gaschromatographisch liessen sich von dieser Komponente 20 mg isolieren (Reinheit 75-80%, als Verunreinigung 4). Das IR- und NMR-Spektrum bestätigten den MS-Befund eines α, β -ungesättigten δ -Lactons mit einer cis-2-Pentenylseitenkette, so dass für den neuen Körper die Struktur 1 wahrscheinlich schien. Den Strukturbeweis erbrachte die Dehydrierung des racemischen Jasminlactones 4⁴⁾ mit DDQ (Dioxan, p-Toluolsulfonsäure)⁵⁾, welche nach Chromatographie des Rohproduktes an der 100fachen Menge Kieselgel über 95%iges 1 ergab.

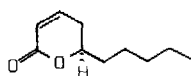
Spektrale Daten von 1: IR 1725, 1245, 1150, 1069, 1049, 1030, 810 cm^{-1} , NMR δ 1,00 (3H, t, J=7cps), 4,46 (1H, m), 5,1-5,8 (2H, m), 5,9-6,1 (1H, m). MS 166 (1), 121 (7), 98 (7), 97 (100), 81 (16), 69 (27), 68 (10), 41 (35), 39 (16). UV λ_{max} 213,8 nm ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\epsilon = 8600$).

* T_r = relative Retention auf einer gepackten 3m-Säule, \emptyset 3mm (2% Carbuwax 20M auf Chromosorb G/AW DMCS 60-80 mesh) bei 220°C , Trägergas Helium 50ml/min

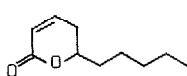
Wir schlagen für den neuen Naturstoff in Analogie zum Jasminlacton⁴⁾ den Namen Tuberoslacton vor



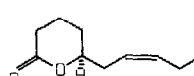
1 (0,01-0,02%)



2 (0,6%)



3 (0,005%)



4 (1%)

Im Gegensatz zum Jasminlacton ex *Jasminum grandiflorum* L.⁶⁾ besitzt 4 ex *Pollanthes tuberosa* L. eine positive optische Drehung. Da 1 [5,6-Dihydro-6-(cis-2'-pentenyl)-2H-pyran-2-on] und 4 bei ihrer Hydrierung (Äthanol, Platin-IV-oxid) das ebenfalls im Absolve enthaltene (+)-2 ergeben,

dürfte ein biogenetischer Zusammenhang zwischen 1 - 4 bestehen. Der Drehwert des von uns isolierten 2 stimmt gut (Tabelle) mit jenem des (+)-5-Decanolids^{7,8)} überein, das durch mikrobiologische Reduktion der entsprechenden Ketosäure

erhalten wurde. Aus der Interpretation der Arbeit von D. Korver⁸⁾ geht hervor, dass diesem Lacton die R-Konfiguration zugeordnet werden kann. Die gleiche Konfiguration leitet sich dann auf Grund der chemischen Verknüpfung mit (+)-R- δ -Deca-

lacton 2 auch für die aus Tuberosen-Absolute isolierten Lactone 1 und 4 ab. Dem aus Jasminblütenöl gewonnenen (-)-Jasminlacton dagegen muss demzufolge die S-Konfiguration zugeschrieben werden.

<u>1</u>	-77,3° (c=0,670, CHCl ₃)
(+)- <u>4</u>	+18,5° (c=0,368, CHCl ₃)
(-)- <u>4</u> ⁶⁾	-30,5° (ohne Lösungsmittel)
(+)- <u>2</u>	+48,6° (c=1,236, CHCl ₃)
	+54,3° (c=1,068, C ₂ H ₅ OH)
(+)- <u>2</u> ^{7,8)}	+53,5° (c=1,4, C ₂ H ₅ OH)
<u>2</u> ex <u>1</u>	+48,3° (c=0,724, CHCl ₃)
<u>2</u> ex <u>4</u>	+47,3° (c=1,226, CHCl ₃)
(-)- <u>2</u> ⁶⁾	-49,7° (ohne Lösungsmittel)
<u>3</u> ex (+)- <u>2</u>	-99,4° (c=1,035, CHCl ₃)

Als Spurenkomponten konnten in dem untersuchten Tuberosen-Absolute ferner δ -Undecalacton, δ -Dodecalacton, δ -Tetradecalacton, γ -Octalacton, γ -Nonalacton, γ -Undecalacton, γ -Dodecalacton und Cumarin nachgewiesen werden.

Bibliographie

- 1) E. Gildemeister - W. Treibs
- 2) E. Guenther
- 3) S. Abe, K. Sato
- 4) E. Demole, M. Winter
- 5) B. Berkoz et al.
- 6) M. Winter et al.
- 7) G. Tuynenburg, Muys et al.
- 8) D. Korver

- Die ätherischen Öle, 4. Aufl., Bd. 4, 454 ff.
 The Essential Oils, Vol. 5, 343 ff.
 J. chem. Soc. Japan 75, 953 (1954)
 Helv. chim. Acta 45, 1256 (1962)
 Proc. chem. Soc. 1964, 215
 Helv. chim. Acta 45, 1250 (1962)
 Appl. Microbiol. 11, 389 (1963)
 Tetrahedron 26, 2391 (1970)