

CCA - 80

547.913.5

Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 123. Mitteilung.* Überführung von Elemol in Eudesman

W. Wicki, J. Kalvoda und O. Jeger

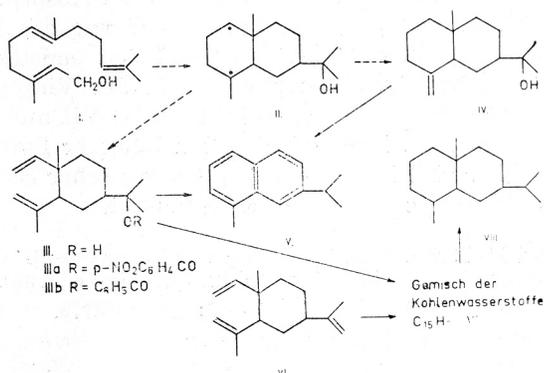
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen
Hochschule, Zürich

Eingegangen am 25. September 1957.

Längeres Erhitzen des Benzoyl- bzw. *p*-Nitrobenzoyl-esters des monocyclischen Sesquiterpens Elemol (III) auf 190–210° liefert ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₁₅H₂₄ (VII), welches bei der katalytischen Hydrierung nach Aufnahme von 2,1 Mol Wasserstoff in den bekannten, bicyclischen Kohlenwasserstoff Eudesman (VIII) übergeht. Obwohl dieser Befund eine direkte experimentelle Verknüpfung der Sesquiterpenalkohole Eudesmol (IV) und Elemol (III) darstellt, kann er für die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Elemols vorläufig nicht herangezogen werden.

In L. Ruzickas Betrachtungen über die Biogenese der cyclischen Sesquiterpene aus Farnesol (I)¹ tritt die bicyclische Zwischenstufe II auf, die in das monocyclische Elemol (III)² und (bzw. oder) in das bicyclische β -Eudesmol (IV)³ übergehen kann.

Obwohl eine *in vitro* stattfindende Reaktion für den Ablauf biochemischer Vorgänge keinesfalls massgebend ist, soll in diesem Zusammenhang erwähnt werden, dass bei der Dehydrierung des Elemols mit Selen⁴ überraschenderweise das Eudalin (V), das typische Dehydrierungsprodukt des Eudesmols⁵, erhalten wird. Wir sind der Meinung gewesen, dass dieser Befund einer thermischen Umkehrung der biogenetischen Reaktionsfolge II→III, bzw. IV gleichkommt und für eine experimentelle Verknüpfung der beiden Sesquiterpen-



* 122 Mitteilung: *Helv. chim. Acta* 40 (1957) 141.

alkohole wegweisend ist. Infolgedessen untersuchten wir etwas näher das Verhalten des Elemols und seiner Ester bei der Pyrolyse.

Zunächst stellte man fest, dass nach längerem Erhitzen auf 190—200° das freie Elemol grösstenteils unverändert zurückgewonnen werden kann, dass dessen Ester dagegen im gleichen Temperaturbereich leicht pyrolysiert werden. Schon früher haben F. Šorm und Mitarbeiter^{5, 6**} berichtet, dass Elemol-benzoat (IIIb) durch kurzes Erhitzen unter vermindertem Druck (100 Torr.) in Benzoesäure und den monocyclischen Kohlenwasserstoff β -Elemen (VI)⁷ zerfällt. Wir konnten diese Angabe bestätigen, fanden aber, dass die längere Pyrolyse der Ester IIIa bzw. IIIb bei 190—200° unter Normaldruck ein optisch aktives, an Hand der gaschromatographischen Analyse^{***} aus mehreren Komponenten bestehendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen C₁₅H₂₄ (VII) liefert.

Auch das freie Elemol (III), und der monocyclische Kohlenwasserstoff β -Elemen (VI) geben das Kohlenwasserstoffgemisch VII, wenn man diese Ausgangsstoffe in Gegenwart von Benzoesäure oder *p*-Nitrobenzoesäure in offenen Glasgefässen erhitzt.

TABELLE I

Substanz	Sdp./Torr.****	$[\alpha]_D$	n_D^{24}	d^{24}
β -Elemen (VI)	56—59°/0,02	—11,1 ⁰	1,4968	0,8797
Pyrolysenprodukt VII	55—60°/0,01	+24,0 ⁰	1,5068	0,9193
Eudesman (VIII) aus Eudesmol	59—62°/0,01	+16,2 ⁰	1,4800	0,8894
Eudesman (VIII) aus Elemol	59—62°/0,01	+16,3 ⁰	1,4794	0,8890

Die physikalischen Konstanten des Kohlenwasserstoffgemisches VII weichen stark von denjenigen des β -Elemens (VI) ab. (Vgl. Tabelle I). Besonders augenfällig ist der Unterschied zwischen den IR-Absorptionsspektren der beiden Präparate: Während β -Elemen (VI), gleich wie das Elemol eine stark ausgeprägte Bande bei 892 cm⁻¹ (entsprechend den endständigen Methylengruppen), sowie eine kräftige Absorptionsbande der Vinylgruppe (906 cm⁻¹) aufweist (Fig. 1., Kurve 1), tritt letztere im Produkt VII nur sehr schwach auf (vgl. Fig. 1., Kurve 2). Dies bedeutet, dass bei längerer Pyrolyse der Verbindungen III, IIIa, IIIb und VI in Anwesenheit organischer Säure eine Reaktion stattfindet, an welcher die Vinylgruppe teilnimmt.

** W. Doll und F. Nerdel⁶, pyrolysierten das Elemol-*p*-nitrobenzoat (IIIa) und erhielten dabei ein Elemen-Präparat, welches folgende Konstanten aufwies: Sdp. (6 Torr.): 102—104°; $\alpha_D = -10^{\circ}20'$; $n_D^{20} = 1,4933$; $d^{20} = 0,8779$.

*** Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. E. Kováts für die Ausführung und Interpretation der gaschromatographischen Analyse unseren Dank aussprechen.

**** Die optischen Drehungen wurden in Chloroformlösung in einem 1 dm Rohr gemessen. Die einzelnen Präparate wurden in einem Kragenkolben destilliert und die angegebenen Siedepunkte beziehen sich auf die Badtemperatur.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig nahm das Präparat VII 2,1 Mol Wasserstoff auf, wobei ein einheitlicher, gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{28}$, $[\alpha]_D = +16^\circ$ ($c = 0,91$ in Chloroform) entstand. Dieser ist mit dem bekannten Eudesman (VIII) identisch, das man mittels Wasserabspaltung und nachfolgender katalytischer Hydrierung aus β -Eudesmol (IV) erhalten kann⁸. Somit ist es gelungen, das monocyclische Elemol mit dem bicyclischen, isomeren β -Eudesmol experimentell zu verknüpfen.

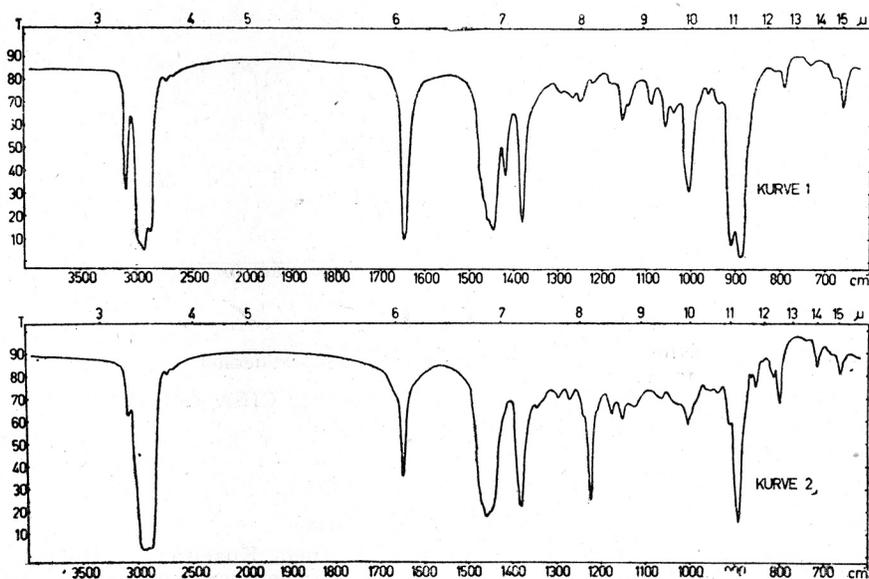


Fig. 1****

 Kurve 1: β -Elemol (VI).

Kurve 2: Pyrolysenprodukt VII.

In der Fig. 2 sind die IR-Absorptionsspektren der aus Elemol und aus Eudesmol erhaltenen Präparate von VIII abgebildet.

Bedeutend ist die volle optische Aktivität des aus Elemol gewonnenen Eudesman-Präparates. Erst nach der Aufklärung des Mechanismus der Pyrolysenreaktion wird man entscheiden können, ob dieser Befund für die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Elemols herangezogen werden kann. In einer später folgenden Mitteilung soll über diesbezügliche Versuche, sowie über die Konstitution der Bestandteile des Kohlenwasserstoffgemisches VII berichtet werden.

**** Die beiden IR-Absorptionsspektren wurden in flüssigen Zustand aufgenommen.

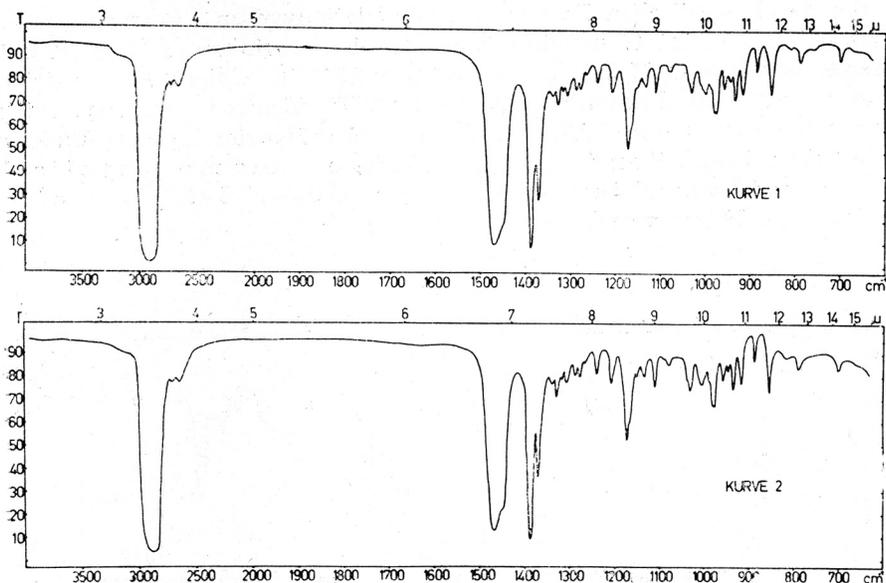


Fig. 2****

Kurve 1: Eudesman (VIII) aus Elemol
 Kurve 2: Eudesman (VIII) aus β -Eudesmol

Der Rockefeller Foundation in New York und der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL****

Pyrolysenversuche. a) Elemol-p-nitrobenzoat (IIIa).

5,5 g Substanz vom Smp. 73—74° wurden in einem Kugelrohr 4 Stunden bei Atmosphärendruck auf 190—200° erwärmt. Durch Waschen der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit 2 N. Natronlauge konnte die gebildete *p*-Nitrobenzoesäure abgetrennt werden, wobei man nach dem Eindampfen des Lösungsmittels 3,18 g eines braunen Oeles isolierte. Anschliessend wurde das Rohprodukt in Petroläther aufgenommen und an einer Säule aus 30-facher Gewichtsmenge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert. Mit gleichem Lösungsmittel konnten 2,51 g einer Kohlenwasserstoff-Fraktion eluiert werden. Die nachfolgende Destillation ergab 2,35 g des Kohlenwasserstoffgemisches VII. Sdp. (9 Torr.): 121—126°, $[\alpha]_D = +24^\circ$ ($c = 1,14$), $n_D^{24} = 1,5068$, $d^{24} = 0,9193$.

Anal.: $C_{15}H_{24}$ Ber.: C 88,16; H 11,84%
 Gef.: C 88,11; H 11,88%

b) Elemol-benzoat (IIIb)

Eine vierstündige Pyrolyse von 2,74 Elemol-benzoat, unter gleichen Bedingungen wie sie für das Elemol-*p*-nitrobenzoat beschrieben wurden, lieferte nach der Aufarbeitung und den üblichen Reinigungsoperationen 0,700 g einer Kohlenwasserstoff-Fraktion, die folgende Konstanten aufwies: Sdp. (0,03 Torr.): 68—72°, $[\alpha]_D = +25^\circ$ ($c = 0,91$), $n_D^{24} = 1,5065$, $d^{24} = 0,9131$.

c) β -Elemen (VI) und p-Nitrobenzoesäure

259 mg β -Elemen wurden mit 212 mg *p*-Nitrobenzoesäure während drei Stunden im offenen Kugelrohr auf 180—200° erwärmt. Man erhielt 151 mg eines Kohlen-

wasserstoffgemisches, welches IR-spektroskopisch mit dem Produkt VII identisch war und folgende Konstanten aufwies: Sdp. (0,02 Torr.): 62—66°, $[\alpha]_D = +23^\circ$ ($c=0,92$), $n_D^{24} = 1,5059$, $d^{24} = 0,9133$.

d) *Elemol* (III) und *p*-Nitrobenzoesäure

806 mg sublimiertes, reines Elemol und 605 mg *p*-Nitrobenzoesäure wurden bei Normaldruck während drei Stunden auf 190—200° erhitzt. Nach der Aufarbeitung isolierte man 440 mg einer Kohlenwasserstoff-Fraktion, welche ihren physikalischen Eigenschaften nach mit dem Produkt VII weitgehend identisch ist. Sdp. (0,02 Torr.): 64—67°, $[\alpha]_D = +25^\circ$ ($c = 1,46$), $n_D^{24} = 1,5070$, $d^{24} = 0,9196$.

e) *Elemol* (III)

1,01 g Elemol wurden unter den oben angegebenen Standardbedingungen pyrolysiert. Das erhaltene Reaktionsprodukt kristallisierte beim Abkühlen, wies jedoch kleine Menge öligere Bestandteile auf. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und Sublimation wurden 0,50 g reinstes Elemol erhalten, welches an Hand des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde.*****

Hydrierung des Gemisches der Kohlenwasserstoffe C₁₅H₂₄ (VII)

199 mg der Substanz VII wurden mit 100 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator in 14 cm³ Eisessig hydriert, wobei 47,8 cm³ Wasserstoff (entsprechend 2,1 Mol) rasch aufgenommen wurden. Die übliche Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes lieferte 202 mg Oel. Dieses wurde in Petroläther gelöst und an einer Säule aus 100-facher Gewichtsmenge neutralem Aluminiumoxyd (Akt. I) chromatographiert; die vereinigten Petroläthereluate lieferten 172 mg Substanz. Das durch Destillation gereinigte Produkt wurde an Hand seiner physikalischen Konstanten: Sdp. (0,01 Torr.): 59—62°, $[\alpha]_D = +16^\circ$ ($c = 0,91$), $n_D^{24} = 1,4794$, $d^{24} = 0,8890$ und des IR-Absorptionsspektrum als Eudesman (VIII) identifiziert. Zur Analyse gelangte ein zweimal im Hochvakuum über Natrium destilliertes Produkt.

Anal.: C₁₅H₂₈ Ber.: C 86,46; H 13,54%
Gef.: C 86,56; H 13,54%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt. Die IR-Absorptionsspektren wurden von Herrn R. Dohner mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21 aufgenommen.

LITERATUR

1. L. Ruzicka, *Experientia* 9 (1953) 357.
2. Vgl. J. L. Simonsen und D. H. R. Barton, in *The Terpenes* Bd. III (1952) S. 127, The University Press, Cambridge; sowie auch V. Sykora, V. Herout und F. Šorm, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 20 (1955) 220.
3. Vgl. J. L. Simonsen und D. H. R. Barton, *loc. cit.* S. 145; sowie B. Riniker, J. Kalvoda, D. Arigoni, A. Fürst, O. Jeger, A. M. Gold und R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 313.
4. L. Ruzicka und A. G. van Veen, *Liebigs Ann. Chem.* 476 (1929) 70.
5. V. Sykora, V. Herout und F. Šorm, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 21 (1956) 267.
6. W. Doll und F. Nerdel, *Ber. Schimmel & Co. Akt.-Ges.* 1940, 46.
7. F. Šorm, M. Holub, V. Sykora, J. Mleziva, M. Streibl, J. Pliva, B. Schneider und V. Herout, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 18 (1953) 512.
8. Vgl. J. L. Simonsen und D. H. R. Barton, *loc. cit.* S. 153.

***** Beim Erhitzen unter drastischeren Bedingungen wird auch aus Elemol Wasser abgespalten; über die Zusammensetzung des so erhaltenen Pyrolysenproduktes werden wir später berichten.

IZVOD**Prilog poznavanju seskviterpena i azulena. 123. priopćenje.
Prevođenje elemola u eudesman***W. Wicki, J. Kalvoda i O. Jeger*

Benzoil-, odnosno *p*-nitrobenzoil-ester monocikličkog seskviterpena elemola daje pri dužem grijanju na 190—200° smjesu ugljikovodika formule C₁₅H₂₄ (VII). Katalitičkom redukcijom VII dobiven je već opisani biciklički ugljikovodik eudesman (VIII). Iako je tim nalazom utvrđena direktna eksperimentalna veza između seskviterpenskog alkohola eudesmola (IX) i elemola (III), ne može taj nalaz još za sada poslužiti kod utvrđivanja apsolutne konfiguracije elemola.

ORGANISCH-CHEMISCHES LABORATORIUM
DER EIDG. TECHNISCHEN HOCHSCHULE,
ZÜRICH

Primljeno 25. rujna 1957.