

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

94. Jahrg. Nr. 4

S. 851–1160

KARL FREUDENBERG und GURBACHAN SINGH SIDHU^{*})

Die absolute Konfiguration der Gruppe des Sesamins und Pinoresinols

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut
für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg¹⁾

(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

Hans Kautsky in alter Freundschaft zum 70. Geburtstag gewidmet.

K. Freudenberg

Durch ergänzende Versuche wird bewiesen, daß die Brückenkohlenstoffatome 8 und 8' der rechtsdrehenden Glieder der Sesamin- und Pinoresinolgruppe dieselbe Konfiguration haben. Die absolute Konfiguration dieser Atome ist bekannt. Die absolute Konfiguration der verätherten Kohlenstoffatome läßt sich aus dem Verschiebungssatz der optischen Drehung ableiten.

1. DIE SUBSTANZEN

Die hier behandelte Gruppe von Lignanen ist in zahlreichen Vertretern in Pflanzen gefunden worden; andere sind Kunstprodukte. Die zu beweisende absolute Konfiguration ist in den Formeln I–IX vorweggenommen.

Die Schmelzpunkte sind, wenn nicht anders vermerkt, von uns mit dem Monoskop bestimmt worden.

Neuere Übersichten über die Lignane stammen von W. M. HEARON und W. S. MACGREGOR²⁾, H. ERDTMAN³⁾ sowie K. FREUDENBERG und K. WEINGES^{3a)}.

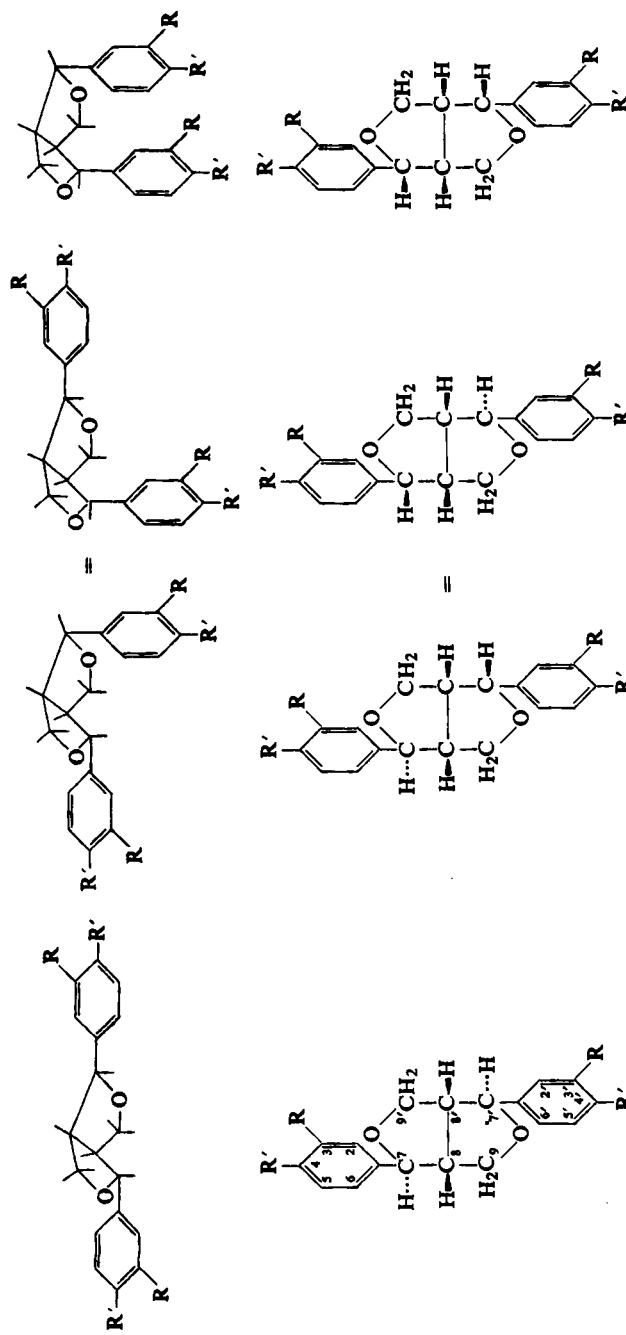
*) Wir danken der HEIDELBERGER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN für die Gewährung von Mitteln und Herrn Dr. K. WEINGES für wertvolle Hinweise.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: K. FREUDENBERG und G. S. SIDHU, Tetrahedron Letters [London] 20, 3 [1960].

²⁾ Chem. Reviews 55, 957 [1955].

³⁾ H. ERDTMAN in Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, herausgeg. von K. PAECH und M. V. TRACEY, III. Band, 428, Springer Verlag, Heidelberg 1955.

^{3a)} Tetrahedron [London] 1961, im Druck.



I: R, R' = -O-CH₂-O-:
(+)-Sesamin

IV: R = OCH₃, R' = OH:
(+)-Pinoresinol

VII: R, R' = OCH₃:
(+)-Pinoresinol-dimethyläther

X: R, R' = H: hypothetische
Stammsubstanz

II: R, R' = -O-CH₂-O-:
(+)-Episesamin (Asarinin)

V: R = OCH₃, R' = OH:
(+)-Epipinoresinol

VIII: R, R' = OCH₃:
(+)-Epipinoresinol-dimethyläther

XI: R, R' = H: hypothetische
Stammsubstanz der Epi-Reihe

III: R, R' = -O-CH₂-O-:
(+)-Disesamin (Epiasarinin)

VI: R = OCH₃, R' = OH: hypothet.
(+)-Diapinoresinol

IX: R, R' = OCH₃: hypothetischer
(+)-Diapinoresinol-dimethyläther

XII: R, R' = H: hypothetische
Stammsubstanz der Dia-Reihe

	Benennung	Vorkommen N = Natrlich	zusätzliche Gebrauchsnamen	Schmp. C°	$[\alpha]_D^{25}$	Lösungs- mittel
I	$R, R' = -O-CH_2-O-$	(+)-Sesamin (-)-Sesamin (±)-Sesamin (+)-Episesamin (-)-Episesamin (±)-Episesamin (+)-Diasesamin (-)-Diasesamin (±)-Diasesamin (+)-Pinoresinol (±)-Pinoresinol (+)-Epipinoresinol (-)-Epipinoresinol (±)-Epipinoresinol (+)-Diapinoresinol	N N N N N N N N N N N N N N hypothetisch	123 126 121.5 134—135 168—171 145—147 120—121 111 137—138 107—108 90—91 ^a	+71° +124° “ +385° +82.4° +130° “ +64.3° “	Chloroform
II			Fagarol Asarinin Asarinin Asarinin Epissarinin			
III						
IV	$R = OCH_3, R' = OH$					
V						
VI						
VII	$R, R' = OCH_3$		Eudesmin			
VIII				125—126	+119°	“
IX						
X	$R, R' = H$	Stammsubstanz des (+)-Pinoresinols Stammsubstanz des (+)-Epipinoresinols Stammsubstanz des (+)-Diapinoresinols	nicht isoliert hypothetisch hypothetisch hypothetisch			
XI						
XII						

^{a)} H. ERDTMAN, Liebigs Ann. Chem. 516, 17 [1935]. Diese Angabe gilt für die Schmelze. Aus Lösungsmitteln scheiden sich von 90—101° schmelzende Kristalle ab, offenbar ein Gemisch der Antipoden mit Racematen.

Bei der Umlagerung von (+)-Pinoresinol und nachfolgender Methylierung fand H. ERDTMAN⁵⁾ Fraktionen, die höher schmolzen (133–135°) und drehten (bis +182° in Chloroform) als (+)-Epipinoresinol-dimethyläther (Schmp. 125–126°; +140° in Chloroform). Uns begegnete dieselbe Erscheinung bei der Umlagerung des (+)-Pinoresinol- und (+)-Epipinoresinol-dimethyläthers.

Das Gemisch dieser Äther entsteht bei fortgesetzter Behandlung des rohen, (+)-Epipinoresinol⁶⁾ enthaltenden (+)-Pinoresinols aus dem Überwallungsharz der Fichte mit Diazo-methan. Die Äther können durch Kristallisation aus Methanol oder auf einer Silicagelsäule in Essigsäure-äthylester/Chloroform (1:9 Vol.) getrennt werden. Kocht man das Gemisch 4 Std. in der 25fachen Menge einer 5-proz. alkoholischen Chlorwasserstoffsäure, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Epipinoresinol-dimethyläthers. Die erhaltenen Kristalle ergeben auf der Säule eine Spitzenfraktion, deren höherer Schmelzpunkt und höhere Drehung auf die Gegenwart von Umwandlungsprodukten hinweisen. Im Chromatogramm begegneten wir sehr geringen Mengen solcher Substanzen; ihre Isolierung steht noch aus.

Eine weitere, den obigen Lignanen zugehörende Gruppe ist die des Syringaresinols. Sie unterscheidet sich von der Pinoresinol-Gruppe durch zusätzliche Methoxyle in 5 und 5' (s. Formel I). (\pm)-Syringaresinol entsteht durch enzymatische oder präparativ-chemische Dehydrierung des Sinapinalkohols (5-Methoxy-coniferylalkohol^{7,8)}). Es ist auch synthetisch hergestellt worden⁹⁾. Das (\pm)-Syringaresinol ist mit (\pm)-Episyringaresinol vermengt¹⁰⁾. Inzwischen sind im Tulpenbaum optisch aktive Formen aufgefunden worden, die Lirioresinol A, B und C genannt wurden¹¹⁾. Lirioresinol C ist aus dem Glucosid durch Emulsin, A und B sind durch Säurehydrolyse gewonnen. Die Vermutung E. DICKEYS, daß C dem (+)-Pinoresinol entspricht, also Syringaresinol ist, erscheint naheliegend; ob A reines (+)-Episyringaresinol ist oder es nur enthält, muß sich noch zeigen. B ist offensichtlich ein Gemisch beider.

		Schmp.	[α] _D in Chloroform
(+)-Episyringaresinol	(Lirioresinol A) (Lirioresinol B)	210–211° 172–177°	+127° +62.2°
(+)-Syringaresinol	(Lirioresinol C)	185–186°	+48.9°

Es wäre zweckmäßig, Antipoden nach ihren Racematen zu benennen und die Literatur nicht mit unnötigen Gebrauchsnamen zu belasten.

5) Svensk kem. Tidskr. **50**, 161 [1938].

6) K. WEINGES, Tetrahedron Letters [London] **20**, 1 [1960].

7) K. FREUDENBERG, R. KRAFT und W. HEIMBERGER, Chem. Ber. **84**, 472 [1951].

8) K. FREUDENBERG und H. DIETRICH, Chem. Ber. **86**, 155 [1953].

9) K. FREUDENBERG und H. SCHRAUBE, Chem. Ber. **88**, 16 [1955].

10) K. WEINGES, unveröffentlicht.

11) E. DICKEY, J. org. Chemistry **23**, 179 [1958]. Der Autor meint, daß unsere Synthese „möglicherweise“ zu DL-Syringaresinol geführt habe. Darauf ist zu antworten, daß wir das kristallisierte Ditosylat und das kristallisierte Diacetat des synthetischen und durch Dehydrierung von Sinapinalkohol gewonnenen Syringaresinols verglichen und identisch gefunden haben. Diese Derivate sind aus dem nicht kristallisierten, mit Begleitstoffen vermischten synthetischen Syringaresinol isoliert worden. Aus ihnen kann freies Syringaresinol mit Leichtigkeit hergestellt werden.

2. BENENNUNG UND SCHREIBWEISE^{3a)}

Alle hier betrachteten Substanzen sind Lignane, die aus zwei C₆C₃-Einheiten bestehen, die an den mittelständigen Kohlenstoffatomen der Seitenkette verknüpft sind. Wir nennen diese Bindung die Lignanbrücke und die beteiligten C-Atome die Brückenatome. Um die oben abgebildeten Raumbilder in Raumformeln zu übertragen, machen wir von einem Verfahren Gebrauch, das sich in der Chemie des Lignins durch Übersichtlichkeit bewährt hat. Die Kohlenstoffkette wird senkrecht und der Benzolkern zu unterst geschrieben, wenn nicht besondere Gründe anderes verlangen. Gerade in den hier behandelten Fällen ist ein solcher Grund gegeben: Diese Lignane enthalten zwei Tetrahydrofuran-Ringe und lassen sich in der Papierebene nur durch Umkehrung der einen C₆C₃-Hälfte ausdrücken. Die Bezeichnung ist in Formel I eingetragen.

3. STEREOCHEMISCHES

In allen hier betrachteten Fällen sind die Benzolkerne innerhalb des Moleküls gleich substituiert. Von 4 Asymmetriezentren sind paarweise 2 strukturell identisch. Die H-Atome an der Brücke sind *cis*-ständig, weil andernfalls der doppelte Ringschluß unmöglich wäre. Die *meso*-Konfiguration an der Brücke fällt daher fort. Aus diesen Gründen kommen nur 3 Racemate nebst ihren Antipoden vor.

4. DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DER BRÜCKEN-C-ATOME

In den positiv drehenden Substanzen I–IX ist in der obigen Übersicht die gleiche Konfiguration an den Brücken-C-Atomen vorausgesetzt, und zwar aus folgenden Gründen:

Aus (+)-Sesamin (I) wird durch Reduktion (–)-Dihydro-cubebin (XIII) erhalten¹²⁾. Wir haben festgestellt, daß außer (+)-Asarinin (II) auch das von M. BEROZA durch Umlagerung von (+)-Sesamin neben (+)-Asarinin erhaltene (+)-Epiasarinin (Diasesamin)¹³⁾ (III) dasselbe Reduktionsprodukt XIII liefert.

10 g (+)-Sesamin wurden 16 Std. in einer Lösung von 40 g HCl in 400 g Äthanol gekocht. Durch Abkühlen und Verarbeiten der Mutterlaugen wurden 4 Fraktionen erhalten: 3.5 g, die wesentlich aus (+)-Asarinin bestanden, das durch Kristallisation aus Äthanol rein erhalten wurde; 2.95 g, die aus einem Gemisch von (+)-Sesamin und (+)-Asarinin bestanden; 0.8 g einer Fraktion, die das (+)-Epiasarinin (Diasesamin) enthielt. Sie wurde 1 Min. in 15 ccm Äthanol auf 80° erwärmt; der ungelöste Anteil wurde rasch abfiltriert und 3 mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmelzpunkt und Drehung wurden in Übereinstimmung mit BEROZA gefunden. Nach Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden zusammen 150 mg (+)-Epiasarinin erhalten. Ein Umlagerungsversuch von (+)-Asarinin ergab ungefähr dieselbe Ausbeute. Palladium aus 70 mg Palladiumchlorid (in Methanol hydriert) wurde einer Suspension von 200 mg (+)-Epiasarinin in 10 ccm Methanol zugesetzt. Unter Wasserstoff ging das Epiasarinin langsam in Lösung. Das Reduktionsprodukt wurde dreimal aus sehr wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute 45 mg; Schmp. 101–103°, Misch-Schmelzpunkt und Drehung (–29° in Aceton) standen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Präparaten aus (+)-Asarinin und (+)-Sesamin.

¹²⁾ F. v. BRUCHHAUSEN und H. GERHARD, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 830 [1939]. Aus (–)-Asarinin erhielten sie (+)-Dihydro-cubebin.

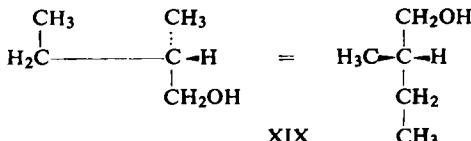
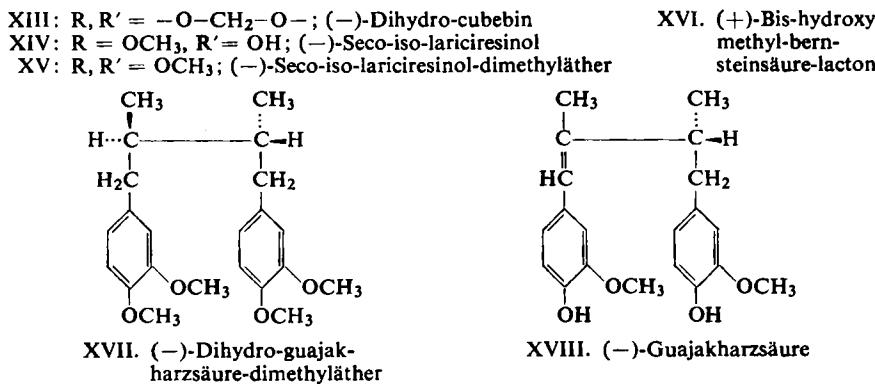
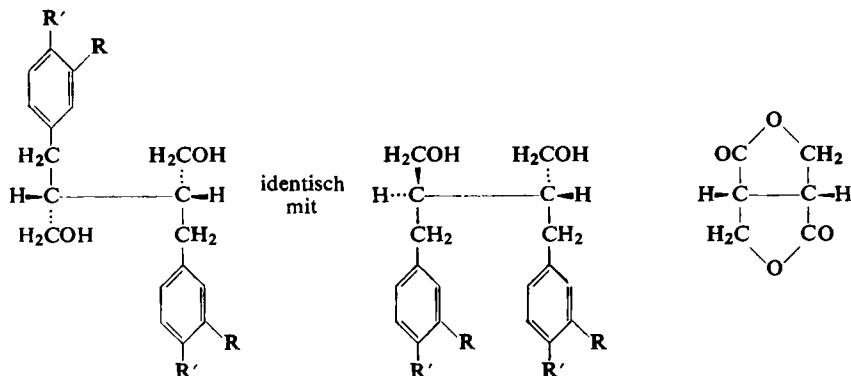
¹³⁾ M. BEROZA, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5082 [1956].

Die Substanzen I–III haben demnach an den Brücken-C-Atomen die gleiche Konfiguration.

Sowohl (+)-Pinoresinol (IV) wie (+)-Epipinoresinol (V) bilden nach K. WEINGES bei der Reduktion (–)-Seco-iso-lariciresinol (XIV)⁶⁾. Der Dimethyläther VII von IV¹⁴⁾ liefert den Dimethyläther XV. Dasselbe trifft zu auf den (+)-Epipinoresinol-dimethyläther VIII.

180 mg der Dimethyläther VII und VIII wurden mit Katalysator aus 50 mg Palladium-chlorid in Methanol hydriert. Die Substanz wurde aus mit Methanol gesättigtem Petroläther und dann aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 124–126°, $[\alpha]_D^{25} = -31.9^\circ$ in Chloroform. Zum Vergleich diente ein von K. WEINGES aus (–)-Seco-iso-lariciresinol⁶⁾ mit Diazomethan gewonnenes Präparat (Mischprobe).

Den Übergang von der Sesamin- zur Pinoresinolreihe haben T. KAKU und H. RI vollzogen¹⁵⁾, indem sie (–)-Asarinin durch Entmethylenierung, Umlagerung und



¹⁴⁾ R. D. HAWORTH und D. WOODCOCK, J. chem. Soc. [London] 1939, 1054.

¹⁵⁾ J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 57, 289 [1937]; C. 1938 I, 3217.

Methylierung in die Dimethyläther von $(-)$ -Pinoresinol und $(-)$ -Epipinoresinol verwandelt haben; ferner haben H. ERDTMAN und Z. PELCHOWICZ¹⁶⁾ aus $(+)$ -Sesamin und $(+)$ -Pinoresinol das gleiche $(+)$ -Bis-hydroxymethyl-bernsteinsäure-lacton (XVI) erhalten.

Demnach ist die Konfiguration der beiden Brücken-C-Atome in sämtlichen rechtsdrehenden Verbindungen I–V, VII, VIII sowie in den linksdrehenden offenen Lignanen XIII–XV die gleiche; für VI und IX ist dasselbe zu erwarten. Zugleich ist erneut festgestellt, daß die Umlagerung $I \rightleftharpoons II \rightleftharpoons III$ und $IV \rightleftharpoons V$ an den Phenylcarbinolen vor sich geht.

Den $(-)$ -Seco-iso-lariciresinol-dimethyläther (XV) haben A. W. SCHRECKER und J. L. HARTWELL¹⁷⁾ in den $(-)$ -Dihydro-guajakharzsäure-dimethyläther (XVII) übergeführt. Dieser entsteht aus der $(-)$ -Guajakharzsäure (XVIII) (Guaiaretic acid), die somit die Bezugssubstanz der ganzen Klasse der hier behandelten (und vieler anderer) Lignane ist.

Die absolute Konfiguration der Lignane XVII und XVIII hat B. CARNMALM^{18,19)} bestimmt. Er hat die $(-)$ -Dihydro-guajakharzsäure auf chemisch präparativem Wege zu $(-)$ -2-Methyl-butanol (XIX) abgebaut. Die Konfiguration dieses Alkohols haben K. FREUDENBERG und W. HOHMANN²⁰⁾ auf chemisch-präparativem Wege auf die Glucose bezogen und damit seine absolute Konfiguration festgestellt. Die Konfiguration der Guajakharzsäure hat CARNMALM auch auf das Konfigurationssystem von A. FREDGA²¹⁾ bezogen.

Die absolute Konfiguration der $(-)$ -Guajakharzsäure (XVIII) ist auch von A. W. SCHRECKER und J. L. HARTWELL²²⁾ bearbeitet worden. XVIII wird auf chemischem Wege mit L-3,4-Dihydroxy-phenylalanin verknüpft. Der entscheidende Schritt ist der Abbau eines Säureazids nach CURTIUS, der erfahrungsgemäß und aus theoretischen Gründen ohne Waldensche Umlagerung abläuft. Ihr Ergebnis ist die Konfiguration XVIII in Übereinstimmung mit CARNMALM.

5. DIE KONFIGURATION DER CARBINOLÄTHER

H. ERDTMAN hat aus der Anzahl der auftretenden Kernsubstitutionsprodukte festgestellt, daß $(+)$ -Pinoresinol²³⁾ und $(+)$ -Sesamin²⁴⁾ symmetrisch gebaut sind, d.h. an den Äthergruppen 7 und 7' dieselbe Konfiguration haben. Mit dem gleichen Verfahren hat J. GRIPENBERG gezeigt²⁵⁾, daß $(+)$ -Epipinoresinol unsymmetrisch ist. Damit ist für $(+)$ -Epipinoresinol die axial-äquatoriale absolute Konfiguration V bewiesen. Für $(+)$ -Pinoresinol und $(+)$ -Diapinoresinol steht die bisäquatoriale Formel IV oder die bisaxiale VI zur Wahl.

¹⁶⁾ Chem. and Ind. 1955, 567.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 432 [1955].

¹⁸⁾ Chem. and Ind. 1956, 1093.

¹⁹⁾ Ark. Kemi 15, 215 [1960].

²⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 584, 54 [1953].

²¹⁾ Svensk kem. Tidskr. 67, 343 [1955].

²²⁾ J. org. Chemistry 21, 381 [1956]; J. Amer. chem. Soc. 79, 3827 [1957].

²³⁾ Svensk kem. Tidskr. 48, 236 [1936].

²⁴⁾ H. ERDTMAN und Z. PELCHOWICZ, Chem. and Ind. 1955, 567.

²⁵⁾ Acta chem. scand. 2, 82 [1948].

E. W. LUND hat halogen-substituierten Pinoresinol-dimethyläther röntgenographisch untersucht²⁶⁾. Mit einem „hohen Grad von Wahrscheinlichkeit“ schließt er, daß die beiden Benzolkerne *cis*-Stellung zu den Wasserstoffatomen der Brücke einnehmen. Er kommt so zu der bisäquatorialen Konfiguration für das Pinoresinol. Daraus sollte sich für das (+)-Pinoresinol die Konfiguration IV ergeben; das von LUND gegebene Konfigurationsbild stellt das (-)-Pinoresinol dar.

M. BEROZA, der Entdecker des (+)-Epiasarinins (III), kam auf anderem Wege zu demselben Schluß. Im Gleichgewicht $(+)-\text{Sesamin} \rightleftharpoons (+)-\text{Asarinin} \rightleftharpoons (+)-\text{Epiasarinin}$ ist das letztere mit der geringsten Menge vertreten. Er erklärt diese Labilität mit der Annahme, daß sich die Benzolkerne gegenseitig stören, und beansprucht deshalb für Epiasarinin die bisaxiale Form III. Diese Begründung ist nicht ausreichend. Die Bilder 1 und 2 zeigen die Modelle²⁷⁾ der Stammsubstanzen X und XII. Bei keiner dieser Formen beeinträchtigen sich die Benzolkerne. Man darf jedoch aus der relativen Labilität von III unmittelbar auf die bisaxiale Form schließen und kommt damit zu dem gleichen Schluß wie BEROZA, der im weiteren Verfolg seiner Betrachtung dem (+)-Sesamin die Formel I und dem (+)-Asarinin II zuteilt. Er setzt, wie seinerzeit H. ERDTMAN, das (+)-Pinoresinol in Analogie zum (+)-Sesamin, was ihn zu der richtigen Formel IV für das (+)-Pinoresinol führt.

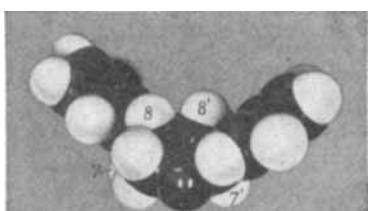


Abbildung 1. Modell der Stammsubstanz X des (+)-Sesamins. Die H-Atome 8 und 8' haben *cis*-Stellung, 8 zu 7 und 8' zu 7' *trans*-Stellung

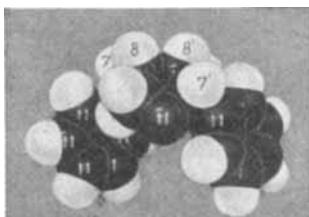


Abbildung 2. Modell der Stammsubstanz XII des (+)-Epiasarinins. H-Atome 7,8;7',8' in *cis*-Stellung. Die Benzolkerne stören sich nicht

Die letzten Unsicherheiten lassen sich durch die Betrachtung des optischen Drehungsvermögens beseitigen. Die optische Drehung der äquatorial-axialen Form muß irgendwo zwischen dem (+)-Sesamin und (+)-Epiasarinin liegen. Damit ist dem (+)-Asarinin erneut die Formel II gesichert. Der Verschiebung der Drehung des (+)-Sesamins (I) zum (+)-Asarinin (II) entspricht die Verschiebung des (+)-Pino-

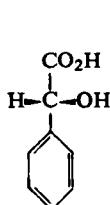
²⁶⁾ Acta chem. scand. 14, 496 [1960].

²⁷⁾ Aufgebaut mit „Eugon“-Atomkalotten 1:10⁸ von Prof. K. TETTAMANTI, Techn. Universität Budapest.

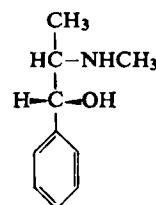
resinols (IV) und seines Dimethyläthers VII zum (+)-Epipinoresinol (V) und seinem Dimethyläther VIII. Damit ist die Zuweisung der beiden letzteren Substanzen gesichert. Auch die Analogie des (+)-Sesamins (I) mit (+)-Pinoresinol (IV) ist erneut festgelegt.

Der Verschiebungssatz des optischen Drehungsvermögens^{28,29)}, von dem hier Gebrauch gemacht wurde, ist in vollem Umfang anwendbar auf die Entscheidung zwischen den Formeln I und III für (+)-Sesamin und (+)-Epiasarinin.

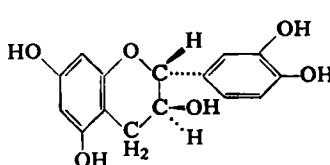
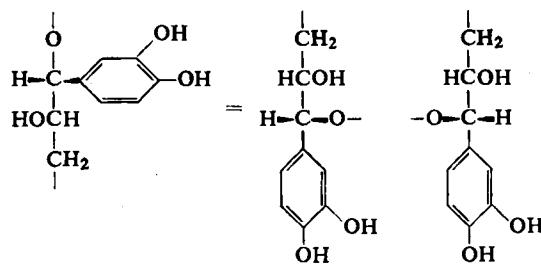
Bei gleichbleibender Konfiguration der Brücken-C-Atome steigt die Drehung vom (+)-Sesamin zum (+)-Asarinin zum (+)-Epiasarinin stark nach rechts, und zwar infolge der Umlagerung der Phenylcarbinoläther-Gruppen. Hier liegen dieselben Verhältnisse vor wie z. B. bei D-(--)-Mandelsäure (XX)²⁸⁾, (-)-Ephedrin (XXI)³⁰⁾ und (+)-Catechin (XXII)^{31,32)} und ihren Äthern. Bei der Umlagerung der Phenylcarbinol- oder Phenylcarbinoläther-Gruppe dieser Substanzen verschiebt sich die Drehung stark nach rechts.



XX. D-(--)-Mandelsäure



XXI. (-)-Ephedrin

XXII.
(+)-Catechin
([α]D: + 16°)XXIII.
(+)-Epicatechin
([α]D: + 58°)

Daß (+)-Catechin (XXII) dieser Reihe angehört, sieht man, wenn man den aufgerichteten Pyranring in der Papierebene um 180° dreht und durch doppelten Umtausch von Substituenten in die vergleichbare Form bringt. (+)-Epicatechin, das viel weiter nach rechts dreht als (+)-Catechin, hat an der Carbinoläther-Gruppe L-Konfiguration. Der Anstieg der Rechtsdrehung vom (+)-Sesamin zum (+)-Epiasarinin

²⁸⁾ K. FREUDENBERG, F. BRAUNS und H. SIEGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 193 [1923].

²⁹⁾ K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 693, F. Deuticke, Leipzig u. Wien 1932.

³⁰⁾ K. FREUDENBERG und F. NIKOLAI, Liebigs Ann. Chem. **510**, 223 [1934].

³¹⁾ K. FREUDENBERG, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **27**, 153 [1956].

³²⁾ K. FREUDENBERG und K. WEINGES in Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] **16**, 19 [1958].

ist durch die gleiche Konfigurationsänderung verursacht wie der Anstieg vom (+)-Catechin zum (+)-Epicatechin. Deshalb wurden dem (+)-Sesamin und (+)-Epiasarinin die obigen Raumformeln zugeteilt. Aus dem Raumbild des (+)-Epiasarinins (III) ist ohne weiteres abzulesen, daß seine Phenylcarbinol-Gruppe der rechts drehenden L-(+)-Mandelsäure sowie dem (+)-Pseudoephedrin und (+)-Epicatechin (XXIII) entspricht. Ebenso wie durch Betrachtung des optischen Drehungsvermögens zuerst die absolute Konfiguration der Catechingruppe abgeleitet wurde, geschieht dies hier (nach Feststellung der absoluten Konfiguration der Lignanbrücke) mit den Phenylcarbinoläthern der Sesamin- und Pinoresinol-Gruppe.

6. ZUR OPTISCHEN SUPERPOSITION

Wie schon hervorgehoben, liegt die Drehung des (+)-Asarinins (II) zwischen der des (+)-Sesamins (I) und (+)-Epiasarinins (III). Daß die Drehung von II nicht in der Mitte zwischen I und III liegt, steht im Einklang mit dem Wesen der optischen Superposition. Wären die Brückenkohlenstoffatome 8 und 8' voneinander getrennt, etwa durch eine Methylengruppe, so wäre zu erwarten, daß die beiden Molekülhälften sich in der Drehung gegenseitig nicht wesentlich stören und daher die äquatorial-axiale Form in der Mitte zwischen den beiden anderen läge. So aber sind die Zentren 8 und 8' benachbart. Die grundlegende Erkenntnis der optischen Superposition ist die, daß ein sterischer Unterschied wie ein chemischer zu bewerten ist³³⁾. Im Asarinin übt daher das Kohlenstoffatom 8 mit seinem Substituenten 7 (äquatorial) auf das Kohlenstoffatom 8' einen anderen Einfluß aus als im Epiasarinin das Asymmetriezentrum 8 mit axialer Anordnung an 7. Das gleiche läßt sich von der Beziehung von Asarinin zu Sesamin aussagen. Es ist daher nicht zu verwundern, sondern zu erwarten, daß die Forderung der Superposition in diesem Falle nur dem Drehsinne nach erfüllt ist, nicht aber in quantitativer Hinsicht.

7. INFRAROTSPEKTREN

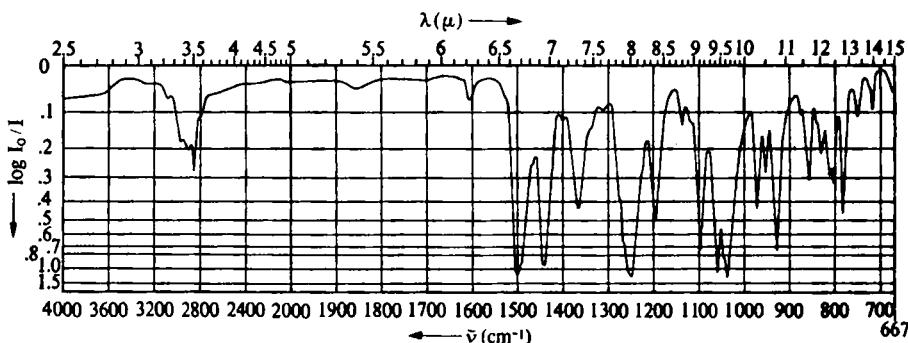
Die Infrarotspektren wurden in Kaliumbromid aufgenommen. (+)-Sesamin, (+)-Asarinin, (+)-Epiasarinin zeigen untereinander deutliche Unterschiede. (+)-Sesamin besitzt bei 9.45μ (1058/cm) eine Absorptionsbande, die bei (+)-Asarinin und (+)-Epiasarinin nach 9.30μ (1075/cm) verschoben ist. Bei (+)-Pinoresinol-dimethyläther liegt die entsprechende Bande bei 9.40μ (1064/cm) und bei (+)-Epipinoresinol-dimethyläther bei 9.25μ (1081/cm). Hierin läßt sich eine parallele Beziehung zwischen Sesamin und Asarinin auf der einen und Pinoresinol-dimethyläther und Epipinoresinol-dimethyläther auf der anderen Seite erblicken.

In E. DICKEYS Aufnahmen von Lirioresinol C und A ist derselbe Unterschied wahrzunehmen. Lirioresinol C ist (+)-Syringaresinol und A besteht ganz oder zum größten Teil aus (+)-Epi-syringaresinol.

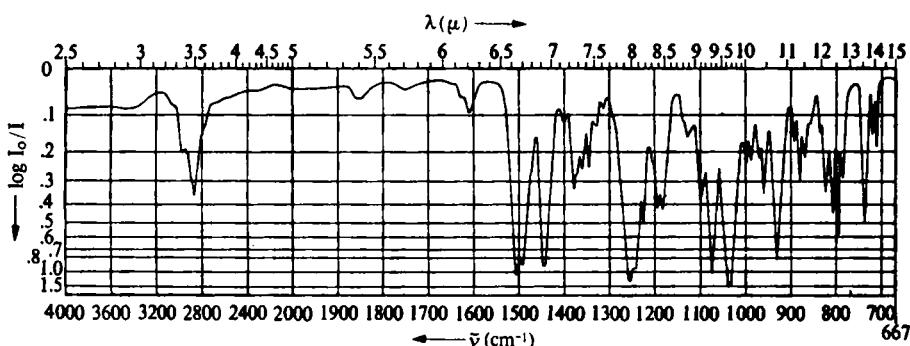
Bei Pinoresinol und Epipinoresinol zeigt sich derselbe Unterschied^{10).}

Die magnetischen Kernresonanzspektren führen zum gleichen Schluß wie die Infrarotspektren.

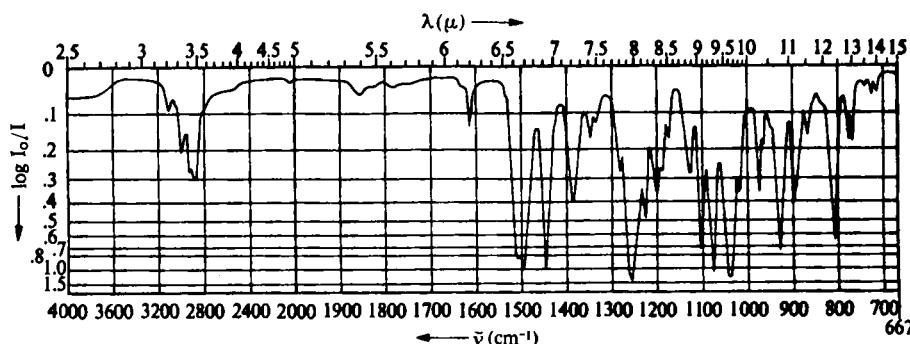
³³⁾ K. FREUDENBERG und W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 711 [1931].



Abbild. 3. IR-Spektrum von (+)-Sesamin (I)



Abbild. 4. IR-Spektrum von (+)-Asarinin ((+)-Episesamin) (II)



Abbild. 5. IR-Spektrum von (+)-Epiasarinin ((+)-Diasesamin) (III)

8. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE³⁴⁾

Als Elutionsmittel wurde Essigester/Chloroform (1:9 Vol.) verwendet. Nach einer Laufstrecke von 10 cm wurden die mit Silicagel überzogenen Platten mit H_2SO_4 /Formalinlösung (9:1 Vol.) besprüht und bei 110° getrocknet. Hierbei werden die Substanzen sichtbar.

³⁴⁾ E. STAHL, Chemiker-Ztg. 82, 323 [1958].

Substanz	<i>R_F</i>	Farbe
(+)-Sesamin	0.78	grün
(+)-Asarinin	0.87	grün
(+)-Epiasarinin	0.93	grün
(+)-Pinoresinol-dimethyläther	0.47	rot
(+)-Epipinoresinol-dimethyläther	0.55	rot

Dieses Verfahren bewährt sich allgemein bei aromatischen Äthern und Estern.

WOLFGANG BECK, WALTER HIEBER und HUBERT TENGLER

Über Pentacarbonylmangan- und -rheniumverbindungen: Dipolmomente und C—O-Valenzschwingungsfrequenzen *)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 28. Dezember 1960)

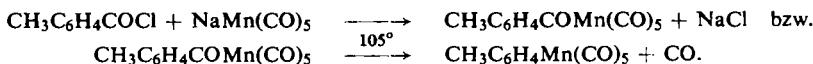
*In Erinnerung an die gemeinsamen Jahre in Heidelberg Hans Kautsky
zum 70. Geburtstag in Freundschaft gewidmet von W. Hieber*

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Organomangan- und -rhenium-pentacarbonyle $\text{RM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Acyl}$) konnten weitere Manganverbindungen dieses Typs dargestellt werden. Auf Grund des Vergleichs der Dipolmomente sowie von IR-aktiven C—O-Valenzfrequenzen werden die Bindungsverhältnisse verschiedener Mangan- und Rheniumpentacarbonyle diskutiert.

I. BILDUNG VON ORGANOMANGANPENTACARBONYL-VERBINDUNGEN

Bereits früher wurden Organomanganpentacarbonyle¹⁾, d. h. Verbindungen vom Typ $\text{RCOMn}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{CH}$) und $\text{RMn}(\text{CO})_5$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) untersucht. Sie bilden sich aus Natriumpentacarbonylmanganat(—I) und Carbonsäurechlorid oder Alkyhalogenid bzw. durch Decarbonylierung der Acylmanganpentacarbonyle. Im folgenden werden zunächst weitere Organomanganpentacarbonyle beschrieben.

Die *Toluyl- und Tolylderivat* entstehen analog dem Benzoyl- und Phenylderivat¹⁾ durch Umsetzung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ mit *p*-Toluylsäurechlorid gemäß



Die Decarbonylierung setzt bereits bei Raumtemperatur ein.

*) 113. Mitteil. Über Metallcarbonyle von W. HIEBER und Mitarbb., 112. Mitteil.: W. BECK, W. HIEBER und G. BRAUN, Z. anorg. allg. Chem. 308 [1961], im Erscheinen.

¹⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Z. Naturforsch. 12b, 478 [1957]; Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958]; R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKY und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry 22, 598 [1957]; International Conference on Co-ordination Chemistry, London, April 1959, S. 126.