

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXXIV<sup>1)</sup>

## Notiz über die Synthese des Furanoeremophilans

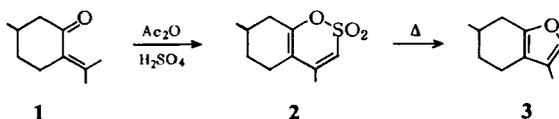
Ferdinand Bohlmann\* und Christian Fischer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

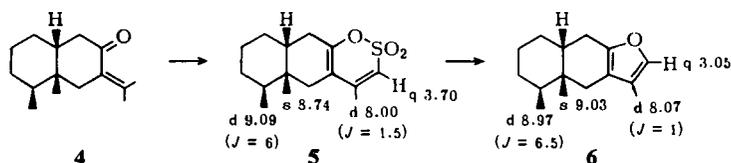
Eingegangen am 17. Januar 1974

Insbesondere in der Tribus *Senecioneae* (Fam. *Compositae*) sind Furanoeremophilane weit verbreitet. Da wir in letzter Zeit mehrere derartige Verbindungen isoliert haben<sup>2)</sup>, schien es wünschenswert, nach Synthesemöglichkeiten für diese Sesquiterpene zu suchen. Für die Synthese des Grundkörpers **6** ist die biogenetische Vorstufe das bereits synthetisierte Fukinon (**4**)<sup>3)</sup> ein geeignetes Ausgangsmaterial, da es die gleiche Konfiguration besitzt wie **6**.

Eine Überführung eines derartigen Ketons in ein Furan war schon von Treibs<sup>4)</sup> durchgeführt worden. Er erhielt aus Pulegon (**1**) über den cyclischen Sulfonester **2** durch thermische Abspaltung von Schwefeldioxid Menthofuran (**3**).



Setzt man das aus 2,3-Dimethyl-1-cyclohexanon dargestellte racemische Fukinon (**4**)<sup>3)</sup> analog unter guter Kühlung mit Schwefelsäure in Acetanhydrid um, so erhält man den cyclischen Sulfonester **5**, der jedoch nur unter relativ drastischen Bedingungen in das racemische Furanoeremophilan (**6**) übergeht. Das so erhaltene Sesquiterpen ist in allen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit denen des Naturstoffs<sup>5)</sup>.



Die drastischen Reaktionsbedingungen erlauben jedoch wahrscheinlich nicht, substituierte Furanoeremophilane darzustellen. Wir haben daher einen anderen Syntheseweg entwickelt, über den wir demnächst berichten werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> XXXIII. Mitteil.: F. Bohlmann und C. Zdero, Chem. Ber. 107, 1416 (1974).

<sup>2)</sup> F. Bohlmann und N. Rao, Tetrahedron Lett. 1973, 613; F. Bohlmann, C. Zdero und N. Rao, Chem. Ber. 105, 3523 (1972); F. Bohlmann und C. Zdero, ebenda 106, 3614 (1973).

<sup>3)</sup> A. R. Pinder und A. K. Torrance, J. Chem. Soc. C 1971, 3410.

<sup>4)</sup> W. Treibs, Ber. Deut. Chem. Ges. 70, 85 (1937).

<sup>5)</sup> L. Novotny, V. Herout und F. Sorm, Tetrahedron Lett. 1961, 697; H. Ishii, T. Tozjo und H. Minato, J. Chem. Soc. C 1966, 1545.

## Experimenteller Teil

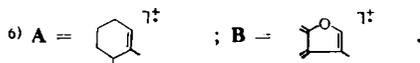
Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CHCl}_3$  mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard,  $\tau$ -Werte) und die Massenspektren mit dem Varian MAT CH 7 aufgenommen.

**Racemisches Furanoeremophilan (6):** Zu 0.94 g Acetanhydrid tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 0.45 g konz. Schwefelsäure und anschließend unter Eis/Kochsalz-Kühlung 1.016 g racemisches Fukinon<sup>3)</sup>. Nach 4 h Rühren versetzte man mit Eiswasser, nahm in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$ . Mit Äther/Petroläther (1:4) eluierte man 445 mg (33.8%) **5**, farblose Kristalle aus Äther, Schmp. 140°C. — IR: C—C 1650, 1565; — $\text{SO}_2$ OR 1350, 1135  $\text{cm}^{-1}$ . — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 282 (22%); —  $\text{SO}_2$  218 (9);  $\text{A}^{10}$  110 (100) (RDA);  $\text{B}^{6)}$  108 (71) (RDA).

63 mg **5** in 3 ml Äther vermischte man mit 0.3 g Zinkoxid und 0.3 g Seesand und erhitze nach Abdampfen des Äthers schnell auf 230°C, wobei man das übergelende Kondensat in einem aufgesetzten Kugelrohr auffing. Nach 1 h Erhitzen löste man das Destillat in Petroläther (Sdp. <45°C) und filtrierte sofort über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das eingedampfte Filtrat ergab nach DC (Äther/Petroläther 1:3) 10 mg **6** (68%, bezogen auf umgesetztes **5**; 44 mg **5** ließ sich aus dem Seesand zurückgewinnen). Farbloses, sich an der Luft schnell dunkel färbendes Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr (Badtemp., Kugelrohr).

NMR-, IR- und UV-Daten identisch mit denen des Naturstoffs<sup>5)</sup>. — MS:  $\text{M}^+$  *m/e* 218 (16%);  $\text{B}^{6)}$  108 (100);  $\text{C}_8\text{H}_7^+$  91 (11);  $\text{C}_6\text{H}_7$  79 (13).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$  (218.3) Ber. C 82.51 H 10.15 Gef. C 82.51 H 10.38



[13/74]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1974 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 — Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 480. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50. — (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40 — 42, Postfach 900440, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.