

Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, XXXVII¹⁾

Synthese des Sesquiterpens aus *Elvira biflora* DC

Ferdinand Bohlmann* und Dankwart Körnig

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

Eingegangen am 1. Februar 1974

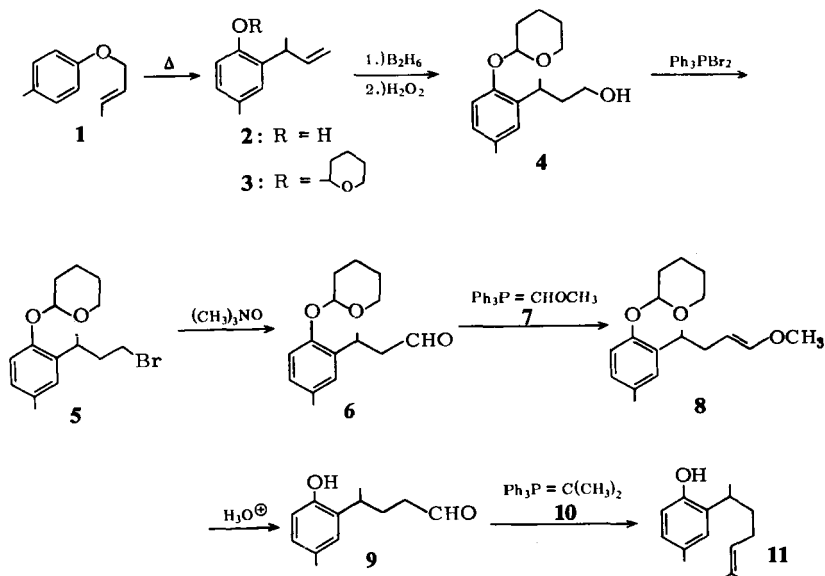
Das aus *Elvira biflora* DC isolierte aromatische Sesquiterpen **11** wird ausgehend vom *p*-Cresol-2-butenyläther (**1**) synthetisiert.

Naturally Occurring Terpene Derivatives, XXXVII¹⁾

Synthesis of the Sesquiterpene from *Elvira biflora* DC

The aromatic sesquiterpene **11** isolated from *Elvira biflora* DC has been synthesized starting with the *p*-cresol 2-butenyl ether (**1**).

Aus den Wurzeln von *Elvira biflora* DC haben wir vor einiger Zeit das Sesquiterpen **11** mit anomalem C-Gerüst isoliert²⁾. Dieses Sesquiterpen läßt sich synthetisch darstellen, wenn man den Phenoläther **1** als Ausgangsmaterial benutzt. Durch Claisen-Umlagerung erhält man das Phenol **2**. Nach Schutz der phenolischen OH-Gruppe läßt sich durch Hydroborierung bei oxidativer Aufarbeitung der Alkohol **4** gewinnen



1) XXXVI. Mitteil.: F. Bohlmann und H.-J. Bax, Chem. Ber. 107, 1773 (1974), vorstehend.

2) F. Bohlmann und M. Grenz, Tetrahedron Lett. 1969, 1005.

Die Überführung in das Bromid **5** gelingt mit Triphenylphosphindibromid. Durch Umsetzung mit Trimethylaminoxid erhält man den Aldehyd **6**, der mit dem Wittig-Reagenz **7** den Enoläther **8** liefert. Der nach Hydrolyse erhaltene Aldehyd **9** ergibt mit dem Ylen **10** das racemische Phenol **11**, das in allen spektroskopischen Eigenschaften mit dem Naturstoff, den wir Elvirol nennen möchten, übereinstimmt.

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

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl_4 mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CCl_4 mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard, τ -Werte) aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) benutzte man SiO_2 (Akt.-St. II) und für die Dünnschichtchromatographie (DC) SiO_2 PF 254. Als Laufmittel dienen Äther/Petroläther (30–60°C) (= Ä/PÄ)-Gemische. Die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt (Sdp. = Badtemp. des Luftbades). Die Analysen, die im Hewlett-Packard-C,H,N-Analyser ausgeführt wurden, verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

2-(3-Hydroxy-1-methylpropyl)-p-cresol-(tetrahydro-2-pyranyl)äther (4): In eine Lösung von 24.6 g *2-(1-Methylallyl)-p-cresol-(tetrahydro-2-pyranyl)äther (3)*³⁾ in 100 ml absol. THF leitete man bei 24°C 0.12 mol Diboran ein. Anschließend erwärmte man mit 11 ml 3 N NaOH und 11 ml 30proz. H_2O_2 1 h auf 80°C. Anschließend nahm man in Äther auf und reinigte den Eindampfrückstand durch SC. Mit Ä/PÄ (3:7) eluierte man **4**, farbloses Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr, Ausb. 76%.

IR: OH 3560; Aromat 1620, 1500 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (264.4) Ber. C 72.69 H 9.15 Gef. C 72.50 H 9.23

2-(3-Brom-1-methylpropyl)-p-cresol-(tetrahydro-2-pyranyl)äther (5): Zu einer frisch bereiteten Suspension von 10.55 g Triphenylphosphindibromid in 85 ml CCl_4 gab man 6.6 g **4** in 10 ml CCl_4 und erwärmte 20 min auf 80°C. Nach Filtration wurde der Eindampfrückstand durch SC (Ä/PÄ (1:20)) gereinigt und destilliert, farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 61%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$ (327.3) Ber. C 58.72 H 7.10 Br 24.42 Gef. C 59.05 H 6.86 Br 24.46

2-(2-Formyl-1-methyläthyl)-p-cresol-(tetrahydro-2-pyranyl)äther (6): 35 g $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 420 ml absol. DMF wurden zum Sieden erhitzt, wobei das Wasser abgetrieben wurde. Nach Abkühlen auf 65°C tropfte man 23 g **5** in 20 ml DMF hinzu, erwärmte 15 min auf 110–115°C, versetzte nach dem Abkühlen mit Wasser und nahm in Äther auf. Der Eindampfrückstand wurde nach Filtration über SiO_2 (Ä/PÄ (1:6)) destilliert, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 23%.

IR: CHO 2720, 1735; Aromat 1500; Tetrahydropyranyläther 1480, 1460, 1450 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.07 H 8.41

2-(3-Formyl-1-methylpropyl)-p-cresol (9): 3.5 g (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid in 150 ml absol. Äther versetzte man unter N_2 mit der äquivalenten Menge Butyllithium in Äther und gab nach 1 h 2 g **6** in 20 ml absol. Äther zu. Nach 4 h versetzte man mit

³⁾ **2** (A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **48**, 1297 (1965)) wurde mit Dihydropyran und einer Spur Phosphoroxchlorid in **3** übergeführt.

Wasser und filtrierte die Ätherlösung über SiO_2 (Ä/PÄ (1:13)). Den Eindampfrückstand destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp. $80-100^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 18% **8**.

264 mg **8** rührte man 3 h mit 10 ml 1 N H_2SO_4 bei 80°C . Das Hydrolysat destillierte man i. Vak., farbloses Öl, Sdp. $90-100^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 23%.

IR: CHO 2730, 1730; OH 3450; Aromat 1620, 1510 cm^{-1} . — NMR: arom. H m 3.2–3.7 (3), CH_3 s 7.80 (3), OH s (br) 4.07 (1); $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ d 8.78 (3) ($J = 7$ Hz), tq 6.96 (1) ($J = 7 + 7$), dt 7.75 (2) ($J = 7 + 1$), m 8.13 (2), t 0.50 (1) ($J = 1$).

\cdot $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.2) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.31 H 8.27

2-(1,5-Dimethyl-4-hexenyl)-p-cresol („*Elvirol*“) (**11**): 260 mg Isopropyltriphenylphosphonium-bromid, in 20 ml absol. Äther suspendiert, überführte man mit der berechneten Menge Butyllithium in das Ylen und gab 40 mg **9** in 2 ml absol. Äther hinzu. Nach 2 h zersetzte man mit verd. Schwefelsäure. Die Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand durch DC gereinigt (Ä/PÄ (3:7)). Farbloses Öl, Sdp. $80-100^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 27%.

IR- und NMR-Spektren identisch mit denen des Naturstoffs.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3) Ber. C 82.51 H 10.16 Gef. C 82.05 H 9.50

[33/74]