

## Synthese von Moosinhaltsstoffen. 8. [1]

## Sphagnumsäure und ihre Abbauprodukte

Th. Eicher, M. Wobido und A. Speicher

Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Fachrichtung Organische Chemie

Eingegangen am 30. April bzw. 14. Juni 1996

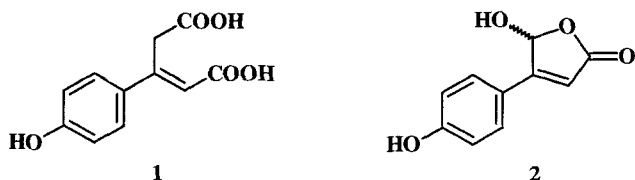
Syntheses of Bryophyte Constituents. 8.  
Sphagnum Acid and its Degradation Products

Professor Dr. M. Hanack mit den besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet

**Abstract.** For Sphagnum acid (**1**) and its enzymatic degradation product 5-hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-5H-furan-2-one (**2**) efficient syntheses on preparative scale were developed.

For the (4-hydroxyphenyl)butenolide **2** some characteristic chemical transformations are observed in acidic and basic medium.

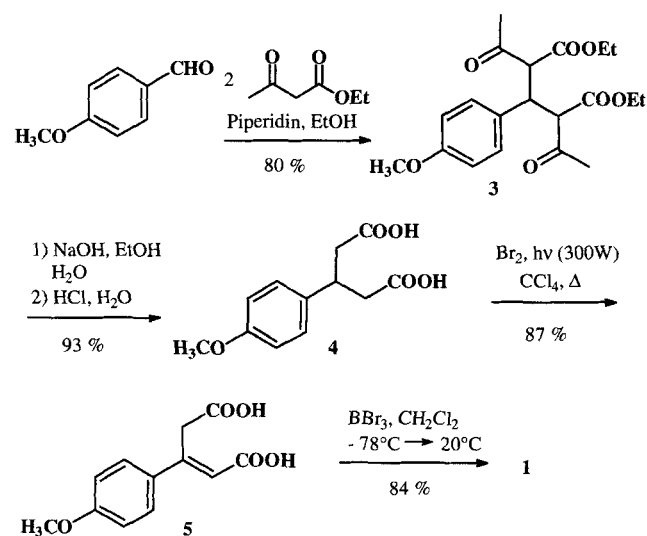
Sphagnumsäure **1** [2] ist der Hauptinhaltsstoff von *Sphagnum magellanicum*, einem weit verbreiteten Torfmoos [3]. Die Biosynthese der Sphagnumsäure wurde von Rudolph [4] systematisch untersucht. Der enzymatische Abbau von **1** liefert neben *p*-Hydroxybenzoesäure und anderen phenolischen Komponenten ein Hauptprodukt, dem aufgrund seiner spektroskopischen Daten die Struktur eines racemischen (4-Hydroxyphenyl)butenolids **2** zugeordnet wurde [5]. Wir berichten nachstehend über Synthesen der Sphagnumsäure **1** und des Butenolids **2** sowie über einige chemische Transformationen von **2** [6].



## Ergebnisse und Diskussion

Die in der Literatur [7] beschriebene Darstellungsmethode der Sphagnumsäure **1** durch Kondensation von Acetondicarbonsäure mit Phenol in konzentrierter Schwefelsäure ist lediglich mit Ausbeuten von maxi-

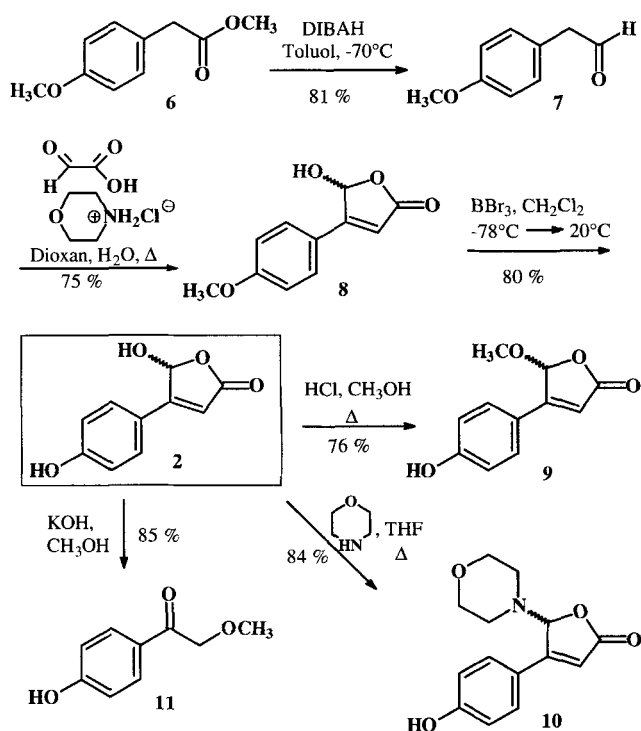
mal 12% realisierbar und damit präparativ unbefriedigend. Wir erhalten (Schema 1) Sphagnumsäure **1** in einer 4-Stufen-Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 54% über 3-(4-Methoxyphenyl)pentandisäure **4**, die aus 4-Methoxybenzaldehyd *via*  $\beta$ -Ketodiester **3**, dessen Verseifung und Säurespaltung bequem zugänglich ist



Schema 1

[8]. Umsetzung der  $\beta$ -Arylglytarsäure **4** mit Brom unter Belichtung und Erhitzen in  $\text{CCl}_4$  führt unter Benzylbromierung und spontaner thermischer Eliminierung von  $\text{HBr}$  direkt und stereoselektiv zur methylgeschützten Spaghnumsäure **5**, die mit Bortribromid glatt zum Naturstoff **1** demethyliert werden kann.

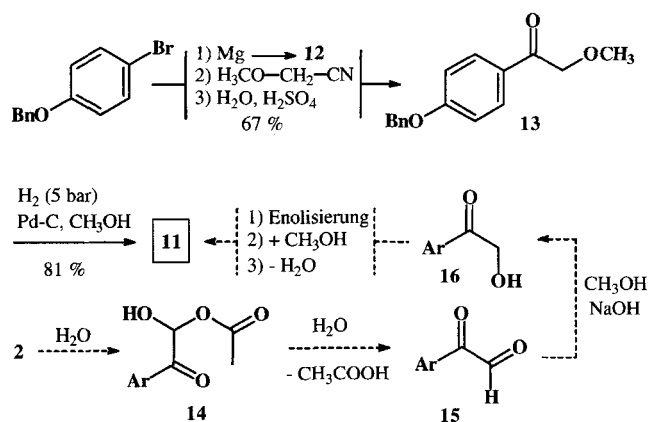
Das (4-Hydroxyphenyl)butenolid **2** wird durch cyclisierende Kondensation von (4-Methoxyphenyl)acetaldehyd **7** mit Glyoxylsäure in Gegenwart von Morpholin-Hydrochlorid zum (4-Methoxyphenyl)butenolid **8** und nachfolgende Demethylierung mittels Bortribromid gewonnen (Schema 2). Der Aldehyd **7** ist nach Literatur-Methoden [9] lediglich in mehrstufigen Prozessen und in mäßigen Ausbeuten zugänglich, problemlos und in guten Ausbeuten jedoch durch Reduktion von käuflichem (4-Methoxyphenyl)essigsäuremethylester **6** mittels Diisobutylaluminiumhydrid. Damit entsteht das Butenolid **2** aus **6** in einer 3-Stufen-Sequenz mit einer Gesamtausbeute von 49%.



Schema 2

Die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Lactol-Funktionalität von **2** äußert sich in charakteristischen Austauschreaktionen der OH-Gruppe mit Alkoholen in Gegenwart von  $\text{HCl}$  (z. B. mit Methanol unter Bildung von **9**) und primären bzw. sekundären Aminen (z. B. mit Morpholin unter Bildung von **10**). Durch  $\text{KOH}$  in Methanol wird der Butenolid-Ring unter Bildung des Phenacylethers **11** [10] gespalten (Schema 2), dessen Struktur aus seinen Spektraldaten (s. exp. Teil) und die unabhängige Synthese (Sche-

ma 3) durch Grignard-Addition von (4-Benzyloxy)phenylmagnesiumbromid **12** an Methoxyacetonitril zu **13** und dessen katalytische Hydrierung gesichert ist. **9** und **11** stellen somit typische Reaktionsprodukte von **2** in saurem bzw. alkalischem Milieu dar [11]. Die Bildung von **11** wird durch baseninduzierte Michael-Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  an **2** und Öffnung des Lactol-Systems in einer Retro-Aldol-Reaktion zum Halbacylal **14** und dessen Hydrolyse zum Ketoaldehyd **15** verständlich; **15** wird nach Meerwein-Ponndorf-Modus an der Aldehyd-Funktion durch Alkoholat zum Ketol **16** reduziert, das nach Enolisierung, Alkohol-Addition an das Enol und  $\text{H}_2\text{O}$ -Eliminierung den Phenacylether **11** liefert (Schema 3).



Schema 3

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einer Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit dem Analysator CHNS-932 der Fa. Leco ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Acculab 8 der Fa. Beckmann angefertigt. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (TMS als interner Standard) wurden mit einem Gerät AM 400 der Fa. Bruker vermessen. Die Massenspektren wurden mit den Spektrometern MAT 90 (Fa. Finnigan) oder MAT 311 (Fa. Varian) aufgenommen. Für die DC-Kontrolle wurde Kieselgelfolie (Kieselgel  $\text{HF}_{254}$  nach Stahl) der Fa. Merck, zur präparativen Säulenchromatographie Kieselgel 63–200  $\mu\text{m}$  der Fa. J. T. Baker eingesetzt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden getrocknet, entsprechende Umsetzungen erfolgten unter Stickstoff als Schutzgas.

### 3-(4-Methoxyphenyl)pentandisäure (**4**)

a) Eine Mischung aus 13,6 g (0,10 mol) 4-Methoxybenzaldehyd, 26,0 g (0,20 mol) Acetessigsäureethylester, 2 ml Piperidin und 5 ml Ethanol wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt und 15 h stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 150 ml kaltem Ethanol gewaschen und aus 120 ml Ethanol umkristallisiert (auf  $-20^\circ\text{C}$  kühlen). Man erhält 30,2 g

(80%) des  $\beta$ -Ketodiesters **3**, farblose Kristalle, *F.* 136 °C [8].  
**b)** Man gibt 9,45 g (25,0 mmol) des Diesters **3** aus a) unter Rühren zu einem Gemisch aus 25 ml Ethanol und 25 ml 50-proz. NaOH und erhitzt 3 h zum Rückfluß. Man verdünnt mit 100 ml H<sub>2</sub>O, dampft Ethanol i. Vak. ab und versetzt mit konz. HCl bis zum Erreichen von pH 2. Die freie Säure wird durch fünfmaliges Extrahieren mit 50 ml Diethylether und Trocknen über MgSO<sub>4</sub> gesammelt. Das Solvens wird weitgehend entfernt, der Rückstand auf -20 °C gekühlt und die Dicarbonsäure **4** abgesaugt und mit wenig Ether von -20 °C gewaschen. Man erhält 5,55 g (93%) farblose Kristalle, *F.* 161 °C [8]. – IR (KBr):  $\nu = 3425$  (OH), 3150, 1720, 1705 (C=O), 1645, 1610 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm) 7,18 und 6,82 (d, *J* = 6,7 Hz, 2H, Aryl-H), 3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,53 (quint, *J* = 7,4 Hz, 1H, Benzyl-H), 2,70 (dd, *J* = 15,4, 6,6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,57 (dd, *J* = 15,4, 8,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (ppm) 175,6, 159,9, 136,0, 129,4, 114,9, 55,68, 41,66, 38,98.

### 3-(4-Methoxyphenyl)pent-2-endisäure (**5**) (O-Methylsphagnumsäure)

3,57 g (15,0 mmol) der 3-(4-Methoxyphenyl)pentandisäure (**4**) werden in 180 ml Tetrachlormethan suspendiert. Unter Rühren und Belichtung mit einer 300 W-Tageslichtlampe wird innerhalb von 10 h eine Lösung von 2,40 g (15,1 mmol) Brom in 30 ml Tetrachlormethan zugetropft. Danach kühlt man auf 20 °C ab, saugt das auskristallisierte bräunliche Produkt ab, wäscht mit Tetrachlormethan und kristallisiert aus Wasser um. Man erhält 3,09 g (87%) **5**, gelbliche Nadeln, *F.* 174–176 °C (Lit. [7]: *F.* 176 °C). – C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (236,2) Ber. C 61,02 H 5,12 Gef. 61,07 H 5,19. – IR (KBr):  $\nu = 1705, 1690$  (C=O), 1625, 1605 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COOH):  $\delta$  (ppm) 7,49 und 6,98 (d, *J* = 8,9 Hz; 2H, Aryl-H), 6,38 (s, 1H, Vinyl-H), 4,26 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub>COOH):  $\delta$  (ppm) 177,7, 173,0, 154,0, 132,2, 128,6, 116,9, 114,9, 55,85, 40,59, 37,15. – MS (EI, 70 eV): *m/z* = 236 (26%, M<sup>+</sup>), 190 (100%), 174 (44%), 146 (48%), 135 (39%), 131 (52%), 103 (87%), 102 (41%), 91 (42%), 77 (86%), 63 (54%), 51 (40%), 45 (93%), 39 (46%).

### 3-(4-Hydroxyphenyl)pent-2-endisäure (**1**) (Sphagnumsäure)

2,35 g (9,95 mmol) Dicarbonsäure **5** werden bei -78 °C in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan suspendiert. Unter Rühren wird eine Lösung von 13,8 g (55,0 mmol) Bortribromid in 50 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man der Reaktionsgemisch 20 °C erreichen und rührt weitere 24 h. Man gießt auf Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet sie über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtriert und engt das Filtrat i. Vak. auf ca. 10 ml ein. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 1,85 g (84%) **1**, *F.* 183–185 °C (Lit. [7]: *F.* 184 °C). – C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (222,2) Ber. C 59,46 H 4,54 Gef. 59,76 H 4,35. – IR (KBr):  $\nu = 3300$  (OH), 1730, 1675 (C=O), 1610, 1585 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 12,18 (s (br.), 2H, COOH), 9,82 (s (br.), 1H, Aryl-OH), 7,41 und 6,80 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Aryl-H), 6,17 (s, 1H, Vinyl-H), 4,12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 171,3, 167,4, 158,6, 150,1, 130,5, 127,8, 116,7, 115,4, 35,47. – MS (70 eV): *m/z* = 222 (19%, M<sup>+</sup>), 176 (68

%), 160 (64%), 132 (73%), 131 (100%), 103 (40%), 77 (60%), 45 (43%). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 294 nm (4,10). Die spektroskopischen Daten von Syntheseprodukt und Naturstoff (s. Lit. [12]) sind identisch.

### (4-Methoxyphenyl)acetaldehyd (**7**)

Zur Lösung von 10,8 g (59,9 mmol) (4-Methoxyphenyl)essigsäuremethylester in 150 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Rühren und Kühlung 60 ml einer 1,5 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (90,0 mmol) in Toluol so zu, daß die Innentemperatur -70 °C nicht überschreitet und beläßt 30 min. bei dieser Temperatur. Man gibt das Reaktionsgemisch zu 100 ml vorgekühlter, gesättigter K-Na-Tartrat-Lösung in Wasser und läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 20 °C kommen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase mehrfach mit Diethylether extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels werden die Solventien i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 7,30 g (81%) **7**, farblose Flüssigkeit, *Kp.* 53–55 °C/0,001 mbar (Lit. [13]: *Kp.* 78–79 °C/2 mbar). – IR (Film):  $\nu = 2730, 1730$  (C=O), 1620, 1590 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 9,69 (t, *J* = 2,3 Hz, 1H, CHO), 7,11 und 6,89 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, Aryl-H), 3,78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,60 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 199,5, 159,0, 130,7, 123,8, 114,5, 55,26, 49,66.

### 5-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-5H-furan-2-on (**8**)

Zu 2,76 g (30,0 mmol) Glyoxylsäure-Monohydrat in 15 ml Dioxan fügt man 4,08 g (33,0 mmol) Morpholin-Hydrochlorid und 3 ml Wasser und rührt 30 min bei 20 °C. Die Lösung wird mit 4,74 g (31,5 mmol) Aldehyd **7** versetzt und 7 h unter Rückfluß erhitzt, danach 12 h bei 20 °C gerührt. Man destilliert die Solventien i. Vak. ab, suspendiert den kristallinen Rückstand in Wasser, saugt ab, wäscht mit Wasser und suspendiert in Chloroform. Nach Absaugen und Trocknen i. Vak. resultieren 4,86 g (75%) der Verbindung **8**, farblose Kristalle, *F.* 159–161 °C. – C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (206,2) Ber. C 64,08 H 4,89 Gef. C 63,50 H 4,89. – IR (KBr):  $\nu = 3220$  (OH), 1715 (C=O), 1605 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 7,94 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, OH), 7,75 und 7,05 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Aryl-H), 6,58 (s, 1H, Vinyl-H), 6,55 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H, CHO), 3,83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 170,9, 163,0, 161,6, 129,9, 122,1, 114,3, 112,1, 97,76, 55,37. – MS (70 eV): *m/z* = 206 (27%, M<sup>+</sup>), 132 (100%), 117 (15%), 89 (17%).

### 5-Hydroxy-4-(4-hydroxyphenyl)-5H-furan-2-on (**2**)

Zur auf -78 °C gekühlten Suspension von 4,12 g (20,0 mmol) des Dihydrofuranons **8** in 200 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man unter Rühren eine Lösung von 22,5 g (90,0 mmol) Bortribromid in 60 ml Dichlormethan. Man rührt 2 h bei -78 °C und 14 h bei 20 °C. Danach gießt man auf Eiswasser, trennt die Dichlormethan-Phase ab, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtriert und engt das Filtrat auf ca. 10 ml ein. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert; 3,06 (80%) der Verbindung **2**, farblose Kristalle, *F.* 231–233 °C (Lit. [4]: *F.* 228 °C). – C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (192,2)

Ber. C 62,60 H 4,20 Gef. C 62,83 H 4,05. – IR (KBr):  $\nu = 3335$  (OH), 1720 (C=O), 1615, 1595 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 10,20 (s (br.), 1H, Aryl-OH), 7,90 (s (br.), 1H, C-OH), 7,65 und 6,86 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Aryl-H), 6,51 (s, 1H, CH-O), 6,48 (s, 1H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 171,0, 163,3, 160,3, 130,0, 120,6, 115,6, 111,0, 97,72. – MS (70 eV):  $m/z = 192$  (10%,  $\text{M}^+$ ), 118 (100%), 91 (11%), 89 (20%), 65 (12%), 63 (23%), 62 (14%), 61 (11%), 43 (18%), 39 (13%). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 309 nm (4,25).

#### 4-(4-Hydroxyphenyl)-5-methoxy-5H-furan-2-on (9)

Die Lösung von 0,96 g (5,00 mmol) Dihydrofuranon **2** in 30 ml methanolischer Salzsäure (gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Methanol) wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Petrolether (40–60 °C) 1:1 als Eluens gereinigt. Man erhält 0,78 g (76%) der Verbindung **9**, farbloser Feststoff,  $F. 132\text{--}134$  °C. –  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (206,2) Ber. C 64,08 H 4,89 Gef. C 63,66 H 4,89 – IR (KBr):  $\nu = 3295$  (OH), 1725, 1690 (C=O), 1660, 1620, 1610, 1585 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 10,2 (s (br.), 1H, OH), 7,63 und 6,88 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Aryl-H), 6,59 (s, 1H, CH-O), 6,46 (s, 1H, Vinyl-H), 3,47 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 170,6, 161,3, 160,7, 129,9, 120,1, 118,6, 115,8, 115,7, 111,8, 102,5. – MS (70 eV):  $m/z = 206$  (11%,  $\text{M}^+$ ), 119 (20%), 118 (100%), 89 (13%), 63 (11%), 43 (37%), 39 (12%).

#### 4-(4-Hydroxyphenyl)-5-morpholin-4-yl-5H-furan-2-on (10)

0,96 g (5,00 mmol) Dihydrofuranon **2** werden in 0,48 g (5,57 mmol) wasserfreiem Morpholin 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß Morpholin wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert; 1,10 g (84%) der Verbindung **10**, farblose Blättchen,  $F. 200\text{--}202$  °C. –  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (261,3) Ber. C 64,36 H 5,79 N 5,36 Gef. C 64,62 H 6,08 N 5,59 – IR (KBr):  $\nu = 3305$  (OH), 1740, 1710 (C=O), 1610, 1520 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 9,65 (s (br.), 1H, OH), 7,69 und 6,89 (d,  $J = 8,8$  Hz; 2H, Aryl-H), 6,27 und 5,98 (d,  $J = 1,3$  Hz, 1H, Vinyl-H/N-CH-O), 3,70–3,60 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2,85–2,70 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 171,7, 160,9, 160,7, 129,7, 120,7, 116,0, 112,9, 97,59, 60,70, 47,01. – MS (70 eV):  $m/z = 261$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 217 (21%), 159 (21%), 147 (33%), 119 (49%), 118 (95%), 116 (43%), 114 (91%), 86 (36%), 70 (77%), 56 (39%), 41 (44%).

#### 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methoxyethanon (11)

##### a) Durch Alkali-Spaltung von **2**

Man trägt 0,48 g (2,50 mmol) Dihydrofuranon **2** unter Rühren in eine Lösung von 1,40 g (25,0 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol ein und rührt 24 h bei 20 °C. Die Lösung wird mit 2N Salzsäure neutralisiert, das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Man extrahiert mehrfach mit Essigsäureethylester, trocknet die vereinigten Extrakte über  $\text{MgSO}_4$ , filtriert vom Trockenmittel ab und engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Diethylether von –5 °C digeriert, die farblosen Kri-

stalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Ether gewaschen; 0,35 g (85%) der Verbindung **11**,  $F. 128\text{--}130$  °C. –  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (166,2) Ber. C 65,05 H 6,07 Gef. C 64,72 H 6,02. – IR (KBr):  $\nu = 3310$  (OH), 1675 (C=O), 1605, 1575  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 7,83 und 6,89 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Aryl-H), 4,65 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,49 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 194,6, 162,6, 130,3, 126,8, 115,6, 75,00, 59,28. – MS (120 eV):  $m/z = 167$  (100%,  $\text{M}^+ + 1$ ), 136 (4%), 121 (48%), 107 (3%), 65 (2%).

##### b) Durch katalytische Debenzylierung von **13**

Man löst 0,80 g (3,12 mmol) Phenacylether **13** in 100 ml Methanol und hydriert in einer Hydrierapparatur über 5% Pd-C als Katalysator bei 5 bar  $\text{H}_2$ -Überdruck über 24 h. Der Katalysator wird abfiltriert, das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Petrolether (40–60 °C) 1:1 gereinigt. Man erhält 0,42 g (81%) der Verbindung **11**,  $F. 128\text{--}130$  °C, das in seinen spektroskopischen Daten mit dem Produkt aus a) identisch ist.

#### 1-(4-Benzyloxyphenyl)-2-methoxyethanon (13)

Man bereitet eine Lösung von (4-Benzyloxy)phenylmagnesiumbromid (**12**) durch Zugabe einer Lösung von 13,2 g (50,2 mmol) 4-Benzyloxybrombenzol [14] in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zu 1,22 g (50,2 mmol) Magnesium-Spänen in 5 ml Tetrahydrofuran. Nach vollständigem Auflösen des Magnesiums kühlt man im Eis-Kochsalz-Bad und tropft unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 2,84 g (40,0 mmol) Methoxyacetonitril in 20 ml Tetrahydrofuran zu; danach wird 14 h bei 20 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf –15 °C gekühlt und durch langsames Zutropfen von zunächst 70 ml Eiswasser, dann von 12 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure hydrolysiert. Man extrahiert mehrfach mit Diethylether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung und trocknet sie über  $\text{MgSO}_4$ . Man destilliert die Solventien i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um; 6,87 g (67%) gelblicher Feststoff,  $F. 106\text{--}107$  °C.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (256,3) Ber. C 74,98 H 6,29 Gef. C 74,99 H 5,93 – IR (KBr):  $\nu = 1700$ , 1660 (C=O), 1605, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7,92 und 7,00 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Aryl-H), 7,45–7,30 (m, 5H, Phenyl-H); 5,12 (s, 2H, Benzyl- $\text{CH}_2$ ), 4,63 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO}$ ), 3,48 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 194,8, 163,0, 136,2, 130,3, 128,7, 128,3, 127,5, 114,8, 75,27, 70,22, 59,37. – MS (70 eV):  $m/z = 256$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 211 (32%), 184 (2%), 91 (100%), 77 (2%), 65 (15%), 45 (10%), 39 (7%).

## Literatur

- [1] 7. Mitt.: Th. Eicher, M. Ott, A. Speicher, *Synthesis* **1996**, 755
- [2] Die entsprechende Z-konfigurierte *cis*-Sphagnumsäure wurde durch Isomerisierung von **1** dargestellt: S. Rasmussen, C. Wolff, H. Rudolph, *Phytochemistry* **38** (1995) 35
- [3] R. Tutschek, H. Rudolph, P. H. Wagner, R. Kreher, *Biochem. Physiol. Pflanzen* **164** (1973) 461; H. Rudolph,

- J. Samland, *Phytochemistry* **24** (1985) 745
- [4] J. Wilschke, E. Hoppe, H. Rudolph, *Proc. Phytochem. Soc. Eur.* **29**. *Bryophytes: Their Chem. Chem. Taxon.*, H. D. Zinsmeister, R. Mues (eds.) Clarendon Press, Oxford 1990, 253; S. Rasmussen, G. Peters, H. Rudolph, *Physiol. Plant.* **95** (1995) 83
- [5] J. Wilschke, B. Sprengel, C. Wolff, H. Rudolph, *Phytochemistry* **28** (1989) 1725; *ibid.* **28** (1989) 3581
- [6] Die vorliegende Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. H. Rudolph, Botanisches Institut der Christian-Albrechts-Universität Kiel, durchgeführt, um präparative Mengen von  $1/2$  bereitzustellen und für **2** einen Strukturbeweis durch Synthese auf unabhängigem Wege zu erbringen. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Rudolph für Informationen über bisher unveröffentlichte Forschungsergebnisse und die Überlassung von Originalsubstanzen zum Vergleich mit den Syntheseprodukten.
- [7] V. M. Dixit, *J. Ind. Chem. Soc.* **8** (1931) 787
- [8] W. T. Smith, P. G. Kort, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 1877
- [9] K. W. Rosenmund, H. Dornsaft, *Chem. Ber.* **52** (1919) 1734; C. Mannich, W. Jacobsohn, *Chem. Ber.* **43** (1910) 189; W. Ried, G. Deuschel, A. Kotelko, *Liebigs Ann. Chem.* **642** (1961) 121; A. McKillop, J. D. Hand, *Tetrahedron Lett.* **60** (1970) 5275
- [10] O. Dangles, H. Elhajji, *Helv. Chim. Acta* **77** (1994) 1595.
- [11] vgl. H. Rasmussen, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kiel 1991 sowie Lit. [2]
- [12] R. Tutschek, *Z. Pflanzenphysiol.* **76** (1975) 353
- [13] C. Harries, H. Adam, *Chem. Ber.* **49** (1910) 1032
- [14] F. B. Kipping, J. J. Wren, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3246

## Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Th. Eicher  
Fachbereich 11 Organische Chemie, Universität des Saarlandes  
Postfach 15 11 50  
D-66041 Saarbrücken, Germany  
Fax: +49(681)3022409  
e-mail: th.eicher@rz.uni-sb.de