

DIE SYNTHESE VON (R,S)-LYRATOL

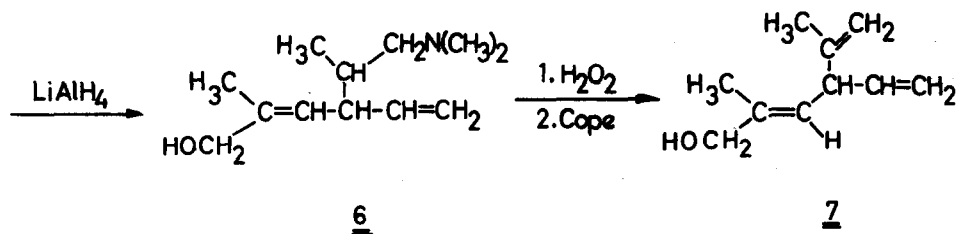
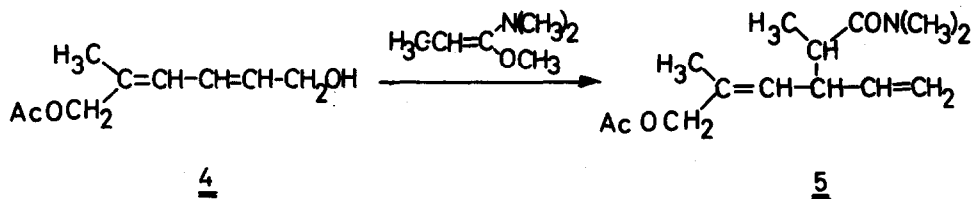
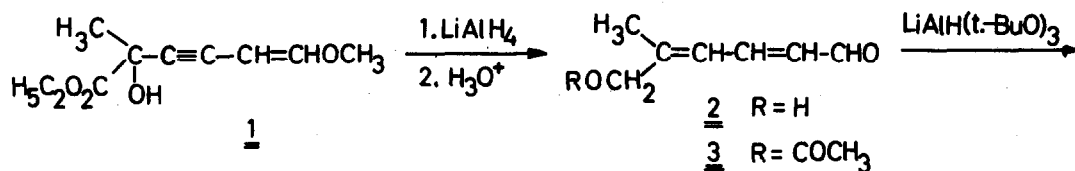
Wolfgang Sucrow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 6 October 1970; received in UK for publication 23 October 1970)

Vor einiger Zeit haben Devgan e.a. aus dem ätherischen Öl von *Cyathocline lyrata* einen Alkohol isoliert, dem sie die Struktur eines (2 E)-2.5-Dimethyl-4-vinyl-hexadien-(2.5)-ols-(1) (7, "Lyratol") zuordneten (1).

Wir haben (R,S)-Lyratol in folgender Weise synthetisiert: Aus Brenztrauben-



säure-äthylester und Methoxy-buteninyl-magnesiumbromid erhält man das Carbinol 1 und daraus durch Lithiumalanatreduktion und Behandeln mit Säure das nicht isolierte Aldehydderivat 2. Nach Acetylierung wird 3 mit Lithium-tri-[tert.-butyloxy]-alanat zum Acetoxy-alkohol 4 reduziert, der bei der Claisen-Umlagerung des Keten-O.N-acetals (2) aus 1-Dimethylamino-1-methoxy-propen-(1) (3) das Amid 5 ergibt. Lithiumalanatreduktion von 5 führt zum Amin 6, das durch Cope-Abbau des N-Oxids in (R,S)-Lyratol (7) überführt wird.

Die Eigenschaften von synthetischem 7 stimmen mit den für den Naturstoff beschriebenen (1) überein. Es lässt sich zeigen, dass die beobachtete Verschiebung der Signale der Methylgruppen ( $\delta = 1.53$  und  $1.67$  ppm in  $C_6D_6$ ) im NMR-Spektrum von 7 zu höheren Feldern durch die geringe Messkonzentration bedingt ist.

Während die Konfiguration der trisubstituierten Doppelbindung in 2 bis 6 bisher nicht näher untersucht wurde, kommt 7 gemäss den Betrachtungen in 1.c. (1b) die (2 E)-Konfiguration zu, da seine Oxydationsprodukte Lyratal und Lyratsäure-methylester das Olefinproton an C-3 bei  $\delta = 6.45$  bzw.  $6.75$  ppm (in  $CDCl_3$ ) zeigen. Das Isomere mit entgegengesetzter Konfiguration kann allenfalls in geringer Menge vorhanden sein und konnte bisher nicht sicher nachgewiesen werden.

Alle Verbindungen sind durch NMR-Spektren und 4 (als p-Phenylazohezoat), 5, 6 und 7 (wie bei 4) durch korrekte Elementaranalysen belegt.

Mit Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

- (1) a. O.N.Devgan, M.M.Bokadia, A.K.Bose, M.S.Tibbetts, G.K.Trivedi und K.K.Chakravarti, Tetrahedron Letters 1967, 5337; b. O.N.Devgan, M.M.Bokadia, G.K.Trivedi und K.K.Chakravarti, Tetrahedron 25, 3217 (1969).
- (2) D.Felix, K.Gschwend-Steen, A.E.Wick und A.Eschenmoser, Helv.chim. Acta 52, 1030 (1969).
- (3) H.Bredereck, F.Effenberger und H.P.Beyerlin, Chem.Ber. 97, 3081 (1964).