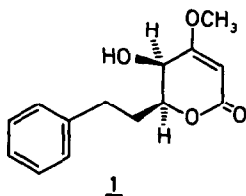


SYNTHESE VON DIHYDROKAWAIN-5-OL <sup>1)</sup>

Hans Achenbach\* und Horst Huth  
aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.

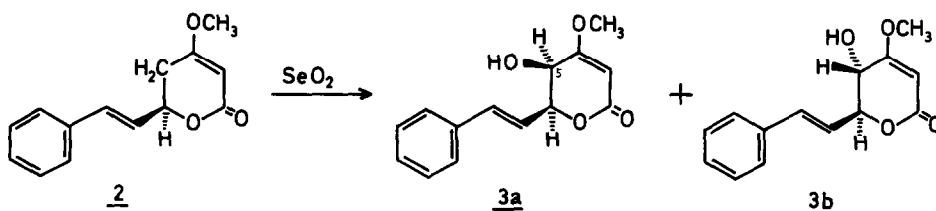
(Received in Germany 15 November 1973; received in UK for publication 30 November 1973)

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Inhaltsstoffe des Rauschpfeffers (Piper methysticum Forst.) hatten wir auch das Dihydrokawain-5-ol (1) isoliert <sup>2)</sup>.



Wir konnten die seinerzeit abgeleitete Struktur des (4R,5R)-3-Methoxy-4.5-dihydroxy-7-phenylhepta-2-ensäure- $\delta$ -lactons (1) inzwischen durch Synthese aus Kawain (2) bestätigen.

2 (140mg) wurde mit  $\text{SeO}_2$  (75mg) in abs. Dioxan (10ml) behandelt (45min/100°; dann nach Zusatz von 1 Tr. $\text{H}_2\text{O}$  weitere 30min/100°). Die Aufarbeitung (Filtration, Einengen i.V.) führt durch Extraktion mit  $\text{CHCl}_3$  zu einem Gemisch (165mg), bei dessen säulenchromatographischer Trennung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (55g, basisch II, 2cm  $\phi$ ) mit 200 ml  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (2%) zunächst unzersetztes Kawain (95mg) eluiert werden. Mit stärker polarem Elutionsmittel ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (10%);300ml) fällt das Gemisch der epimeren 5-Hydroxy-kawaine 3a und 3b an, die NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind <sup>3)</sup>.



Erneute Oxidation des zurückgewonnenen Kawains führte zu insgesamt 30 mg der 5-Hydroxy-Verbindungen, die sich in die erythro-Form 3a und die threo-Form 3b durch Säulenchromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (45g, basisch II, 2cm  $\varnothing$ ) und Elution mit Essigsäure-äthylester/MeOH (0,25%) trennen lassen: Die Fraktionen (je 20ml) 9 bis 18 enthalten 3a (8mg; Schmp. 165-167°;  $[\alpha]_D^{20} = +181^\circ$  (c=0,0016 in  $\text{CHCl}_3$ ); NMR:  $J_{5e,6} = 2,8\text{Hz}$ ), während in den Fraktionen 20 bis 28 3b anfällt (7mg; nicht kristallisierbar;  $[\alpha]_D^{20} = -14,5^\circ$  (c=0,0015 in  $\text{CHCl}_3$ ); NMR:  $J_{5a,6} = 6\text{Hz}$ ).

Die Hydrierung von 3a (8mg) an 5%iger Pd/C (in MeOH p.a. bei 0°) ergibt ein Produkt, das aus wenig Äther in weißen Prismen kristallisiert (5mg; Schmp. 91-92°;  $[\alpha]_D^{20} = +69^\circ$  (c=0,001 in  $\text{CHCl}_3$ )) und mit 1 in allen untersuchten Eigenschaften (MS, DC, GC, NMR, Misch-Schmp.) identisch ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Sachbeihilfen.

#### Literatur

- 1) 8. Mitteilung über 'Inhaltsstoffe des Rauschpfeffers'; 7. Mitteilung: H.Achenbach und N.Theobald, Chem.Ber. im Druck.
- 2) H.Achenbach und G.Wittmann, Tetrahedron Letters, 3259 (1970).
- 3) H.Achenbach und W.Regel, Chem.Ber. 106, 2648 (1973).