

Ein einfacher Syntheseweg zu Naturstoffen mit 5-H-Furan-2-on-Struktur¹

Kurze Mitteilung

Johannes Reisch* und Zita Mester²

Institut für Pharmazeutische Chemie, Wilhelms-Universität Münster,
D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. Februar 1983. Angenommen 28. Februar 1983)

A Simple Synthesis of Natural Products with 5-H-Furan-2-on Structure (Short Communication)

Starting from an aldehyde, γ -Yliden- α,β -butenolides were synthesised simply by the use of 2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran in the presence of trimethylchlorosilane.

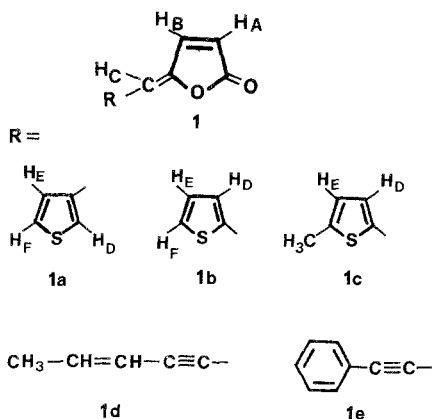
(Keywords: 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran, γ -Yliden- α,β -butenolide)

Naturstoffe mit einer 5-H-Furan-2-on-Partialstruktur sind recht verbreitet³; sie finden sich u. a. bei den Acetylenverbindungen und deren biogenetischen Folgeprodukten⁴.

Wie kürzlich gefunden wurde, ist 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran (*DMDF*) in Gegenwart von Trimethylchlorsilan (*TMCS*) ein brauchbares Synthon für diese Substanzklasse⁵. Durch die hier vorgestellte Möglichkeit, Carbonylverbindungen mit *DMDF* umzusetzen, gewinnt dieser Syntheseweg eine breitere Anwendbarkeit. Einen Eindruck sollen die im Formelbild aufgeführten Verbindungen vermitteln.

Das 4-[5-Methyl-thenyliden-(2)]-buten-(2)-olid-(1,4) (**1c**) wurde aus *Chamaemelum nobile* L. isoliert⁶ und bereits auf anderem Wege hergestellt^{6,7}. Die Darstellungsweise eignet sich auch für empfindliche Substanzen — etwa den Analoga des Matricarialactons **1d** —, wie durch die Synthese **1e** gezeigt werden konnte.

* Herrn Prof. Dr. K. Jentzsch in Verehrung und Dankbarkeit zum 70. Geburtstag gewidmet.



Orientierende Untersuchungen zeigten, daß sich die Reaktionsbedingungen weiter optimieren lassen. Wird z. B. das Molverhältnis der Reaktionspartner zugunsten des *DMDF* verändert, verbessert sich die Ausbeute z. T. beträchtlich.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen.

Experimentelles

4-[Thenyliden-(3)]-buten-(2)-olid (1.4) (1a)

Zu einer Lösung von 2,75 ml (0,03 mol) Thiophenalddehyd-(3) und 3,8 ml Trimethylchlorsilan in 10 ml absol. Toluol wurden in 2 h unter Rühren 4 ml (0,03 mol) 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxy-furan zugetropft und 36 h nachgerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde am Kieselgel 60 Merck [Ether-Petrolether (1:1)] sc aufgetrennt. Ausb.: 1 g (20 % d. Th.) gelbe Kristalle. Schmp.: 79 °C (Aceton/Petrolether). IR (KBr): 3 140, 780 (= CH), 1780, 1740, 1070, 880 (C = O, $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolid), 1640 (*cis*-CH = CH, Konj. CO), 1550, 1420, 700 cm^{-1} (*cis*-CH = CH). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6,10 (1 H, s, H_C), 6,15 (1 H, d, J = 5,5 Hz, H_A), 7,20–7,56 (2 H, m, H_E, H_F), 7,45 (1 H, dd, J = 5,5, 1,5 Hz, H_B), 7,71 (1 H, q, J = 1,5 Hz, H_D). MS: m/e = 178 (M^+ , 62 %), 150 (21), 122 (100), 121 (55), 96 (82), 89 (11), 78 (32), 70 (64), 69 (58), 62 (38), 54 (25), 45 (57).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$. Molmasse Ber. 178,21. Gef. 178 (MS). Ber. C 60,65 H 3,38. Gef. C 60,36 H 3,33.

4-[Thenyliden-(2)]-buten(2)-olid(1.4) (1b)

Analog **1a** entstehen aus 2,75 ml Thiophenalddehyd-(2), 3,8 ml *TMCS* und 4 ml *DMDF* in 10 ml Toluol nach 18 h 1,5 g (30 %) **1b**; gelbe Kristalle. Schmp.: 101 °C (Ether/Petrolether). IR (KBr): 3 140, 780 (= CH), 1780, 1740, 1070, 880

(C = O, $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolid), 1640 (*cis*-CH = CH, Konj. C = O), 1540, 1420, 685 cm⁻¹ (*cis*-CH = CH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6,15 (1 H, dd, *J* = 5,5, 1 Hz, H_A), 6,30 (1 H, s, H_C), 7,05 (1 H, q, *J* = 3,5 Hz, H_E), 7,43 (1 H, dd, *J* = 5,5, 1 Hz, H_B), 7,33–7,50 (2 H, m, H_D, H_F). MS: *m/e* = 178 (*M*⁺, 40%), 169 (3), 150 (5), 122 (45), 121 (32), 96 (100), 84 (4), 78 (31), 69 (92), 62 (36), 54 (26), 45 (27). C₉H₈O₂S. Molmasse Ber. 178,21. Gef. 178 (MS). Ber. C 60,65 H 3,38. Gef. C 60,49 H 3,42.

4-[5-Methyl-thenyliden-(2)]-buten-(2)-olid (1.4) (1c)

Analog **1a** entstehen aus 2,39 ml 5-Methyl-thiophenaldehyd-(2), 3,8 ml *TMCS* und 4 ml *DMDF* in 10 ml Toluol nach 48 h 1 g (17%) **1c**; gelbe Nadeln. Schmp.: 115–117 °C (*EtOH*/H₂O) (vgl. Lit.^{6,7}).

C₁₀H₈O₂S. Molmasse Ber. 192,24. Gef. 192 (MS). Ber. C 62,48 H 4,19. Gef. C 62,32 H 4,18.

4-[Phenyl-(2)-propinyliden]-buten-(2)-olid (1.4) (1e)

Analog **1a** entstehen aus 6,18 ml 3-Phenyl-propin-(2)-al-diethylacetal, 3,8 ml *TMCS* und 4 ml *DMDF* in 10 ml Toluol nach 72 h [Fließmittel Benzol-*EtOH* (8:2)] 1,2 g (20%) **1d**; ölige instabile Flüssigkeit. IR (Film) 2980, 760 (= CH), 2240 (C $\equiv$ C), 1780, 1740, 1070, 880 (C = O, $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Butenolid), 1640 (*cis*-CH = CH, Konj. CO), 1540, 1440, 690⁻¹ (*cis*-CH = CH).

C₁₃H₈O₂. Molmasse Ber. 196,21. Gef. 196 (MS).

Literatur

- ¹ Reisch J., El-Sharaky A. S., Arch. Pharmaz. **312**, 181 (1982).
- ² Teil der geplanten Dissertation.
- ³ Pattenden G., Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **35**, 133 (1978).
- ⁴ Bohlmann F., Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **25**, 1 (1967).
- ⁵ Reisch J., Mester Z., Liebigs Ann. Chem. **1982**, 2096.
- ⁶ Bohlmann F., Zdero C., Chem. Ber. **99**, 1 226 (1966).
- ⁷ Yamada K., Togawa Y., Kato T., Hirata Y., Tetrahedron **27**, 5445 (1971).