Internationales Symposium für Naturstoff-Chemie

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie veranstaltete vom 12. bis 18. April in Kyoto (Japan) ein Symposium über die Chemie von Naturstoffen. Besonders die Chemie der Terpene, Alkaloide und Steroide stand zur Diskussion, doch behandelten die 11 Plenarvorträge und rund 200 Diskussionsvorträge auch andere Themen der Naturstoffchemie.

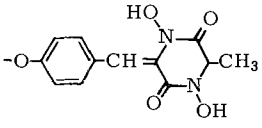
Aus den Vorträgen:

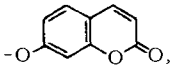
Stereochemie und Synthese einiger terpenoider Allylaryläther

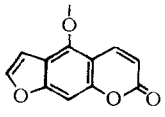
R. B. Bates und *J. H. Schauble*, Urbana, Ill. (USA)

Die NMR-Spektroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung der Stereochemie von Doppelbindungen versagt bei Substanzen vom Typ *(1)* mit X = Aryloxy für die zu X unmittelbar benachbarte Doppelbindung. Die Stereochemie von Myceliananamid *(2)*, Umbelliprenin *(3)* und Bergamottin *(4)* wurde daher auf chemischem Wege bestimmt: Der Alkohol *(1)*, X = OH, wurde bei 25 °C in Äther mit PBr_3 in das Bromid *(1)*, X = Br, übergeführt und dieses mit dem Na-Salz eines Phenols bei 25 °C in Dimethylformamid zum Aryläther umgesetzt. Wandelte man Geraniol *(1)*, X = OH, n = 2, trans, so in p-Geranoxybenzamid oder Nerol *(1)*, X = OH, n = 2, cis, in p-Neroxybenzamid um, so blieb die Stereochemie erhalten. p-Myceloxybenzamid, ein Abbauprodukt des Myceliananamids, erwies sich als identisch mit p-Geranoxybenzamid, d.h. die Doppelbindung in der Seitenkette des Myceliananamids *(2)* hat trans-Konfiguration. Ähnlich wurde für die Seitenkette des Umbelliprenins *(3)* durch eine vom trans.trans-Farnesol ausgehende Synthese die trans.trans-Konfiguration bewiesen.

(1) $H\text{-}[CH_2\text{-}C(CH_3)=CH\text{-}CH_2]_n\text{-}X$

(2) X = 

(3) X =  n = 3

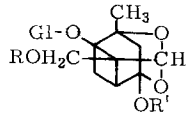
(4) X = 

Die Umsetzung von Geranyl- oder Nerylbromid mit dem Na-Salz des entsprechenden Phenols ergab kein Bergamottin *(4)*. Jedoch erhielt man bei der Reduktion von p-Neroxybenzamid mit Na/NH_3/Methanol die Verbindung *(1)*, X = H, n = 2, cis, während bei gleicher Behandlung des Bergamottins das trans-Isomer entstand. Die Doppelbindung in der Seitenkette des Bergamottins hat also trans-Konfiguration.

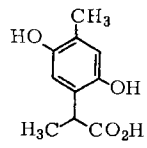
Paeoniflorin, ein Monoterpenglucosid aus der chinesischen Paeonia-Wurzel

S. Shibata, N. Aimi und *M. Nakahara*, Tokio (Japan)

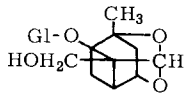
Paeoniflorin *(1)*, ein Benzoyl-monoterpen-glucosid, ist ein Hauptbestandteil der in der chinesischen Medizin benutzten Paeonia-Wurzel. Es bildet ein Tetraacetat *(2)*, Fp = 196 °C, und ein Pentaacetat *(3)*, Fp = 158 °C. Es war jedoch nicht möglich, das Aglykon von *(1)* zu erhalten, da *(1)* gegen Säuren äußerst unbeständig und gegen enzymatische Hydrolyse resistent ist. Der Methyläther von *(2)* wurde mit Lithiumalanat entacetyliert und entbenzoyliert, wobei die Verbindung *(4)* entstand, die bei saurer Hydrolyse D-Glucose und 2-(2.5-Dihydroxy-4-methylphenyl)-propionsäure *(5)* ergab. Bei Behandlung der Acetate *(2)* und *(3)* mit Lithiumalanat wurden die Verbindungen *(6)*, *(7)* und *(8)* erhalten.



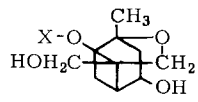
(1), R = $CO\text{-}C_6H_5$, R' = H
(4), R = H, R' = CH_3
(6), R = R' = H



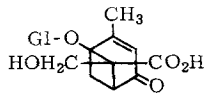
(5)



(7)



(8), X = Glucosyl
(9), X = H



(10)

(11)

Bei saurer Hydrolyse entstand aus *(6)* die Verbindung *(5)*, während *(8)* das nicht-aromatische Aglykon *(9)* ergab. Diese Reaktion ließ die Anwesenheit der Gruppierung $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ im Paeoniflorin vermuten. Diese Gruppierung bleibt in *(6)* erhalten, in *(7)* wird sie in $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{CH}}-O-\overset{|}{\underset{|}{CH}}$ und in *(8)* in $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-CH_2-CHOH$ umgewandelt. Oxydation von *(2)* mit Chromsäure in Eisessig ergab ein Ketolacton, das beim Erwärmen mit wäßriger Natriumcarbonatlösung die α,β-ungesättigte Carbonsäure *(10)* ergab. Das UV-Spektrum von *(10)* zeigte die nahe strukturelle Verwandtschaft mit Verbenon *(11)*.

Neue Umlagerungen und transanulare Reaktionen in der Longifolin-Reihe

D. Helmlinger und *G. Ourisson*, Straßburg (Frankreich)

Tetrahalogenmethane lassen sich unter radikalischen oder photolytischen Bedingungen an Longifolin *(1)* anlagern, wobei durch transanulare Übertragung eines H-Radikals beispielsweise *(2)* entsteht. Dieses wurde in das Isomer *(3)* des Longibornylbromids *(4)* umgewandelt. Bei der Solvolyse von *(3)* wie auch von *(4)* erhält man Longifolin *(1)* zurück, dies-