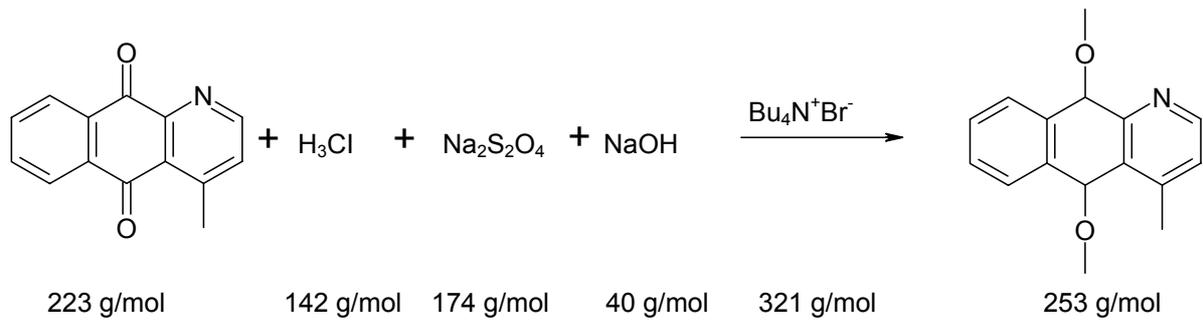


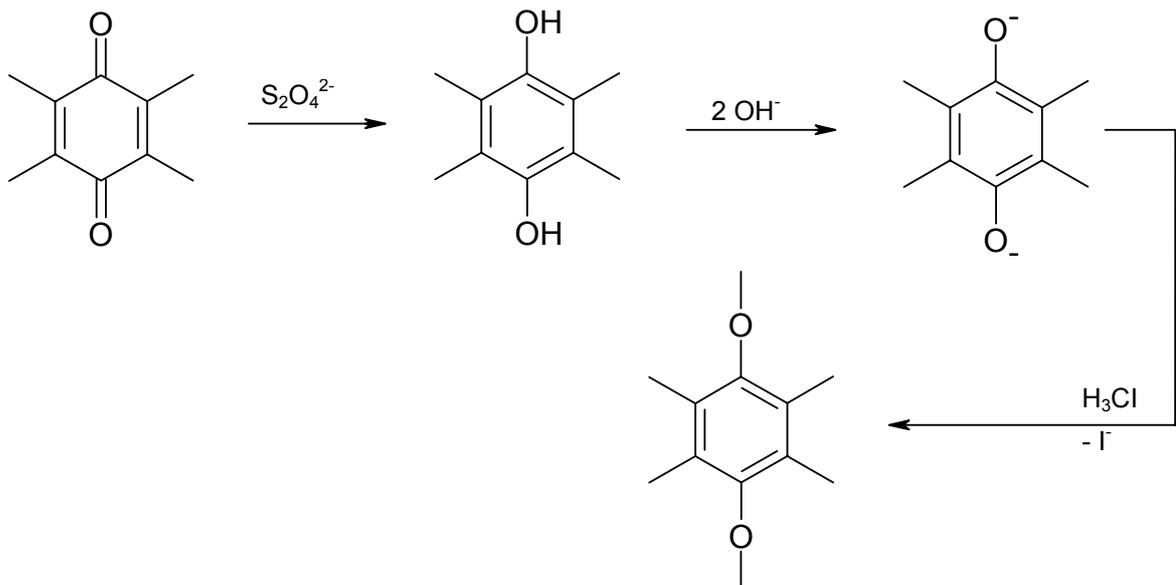
## Annopholin

Literatur: Synth. Commun. 1999, 809 - 814

### 28facher Ansatz



### Mechanismus:



### Ansatz:

Cleistopholin	3,08 g = 13,8 mmol
Methyljodid	12,88 g = 90,7 mmol = 5,65 ml
Natriumdithionit 85 %	7,11 g = 34,7 mmol =
Natriumhydroxid	6,61 g = 165,3 mmol
Tetrabutylammoniumbromid	6,20 g = 19,3 mmol
Dichlormethan	130 ml
Wasser	130 ml

Das Cleistopholin, das Natriumdithionit als Reduktionsmittel und das Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator werden unter  $N_2$ -Schutzgasatmosphäre in einem 500 ml Rundkolben vorgelegt und mit 130 ml  $CH_2Cl_2$

versetzt. Man rührt gut und gibt 130 ml Wasser zu. Es liegt eine braune Lösung vor. Man gibt das Natriumhydroxid zu, setzt nochmals unter N<sub>2</sub>, verschließt den Kolben gut und lässt 10 Minuten rühren. Die Lösung färbt sich sofort violett. Man gibt dann das Methyljodid mit einer Spritze durch das Septum zu und rührt 4,5 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird die jetzt dunkelrote Lösung mit etwa 250 ml Wasser verdünnt und in einem Scheidetrichter werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je etwa 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase wird drei Mal mit je etwa 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Man vereint die organischen Phasen und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und man erhält 11,85 g einer tiefroten Flüssigkeit, die über Nacht kristallisiert. Man löst wieder in wenig Ethylacetat und trennt die Substanzen durch Säulenchromatographie. Man verwendet etwa 150 g Kieselgel und als Lösungsmittel ein Gemisch aus Ethylacetat und n-Hexan im Verhältnis 1:1. Der Gesamtverbrauch beträgt etwa 4 l. Die Fraktionen werden in 50 ml (bzw. 250 ml) Kolben aufgefangen. Fraktion 7 bis 10 enthielten reines Annopholin, Fraktion 5 und 6 enthielten Annopholin und Verunreinigungen, diese wurden nochmals durch Säulenchromatographie getrennt. Nach entfernen des Lösungsmittels erhält man insgesamt 1,8 g dunkelbraunes, flüssiges Annopholin. Aus den Fraktionen 16 bis 35 wurde ebenfalls das Lösungsmittel entfernt und man erhielt reines Cleistopholin.

Ausbeute: 1,8 g = 7,1 mmol; 7,1 mmol/ 13,8 mmol = 51 %

Bei dieser Reaktion ist zu beachten, dass die Reaktionslösung immer unter N<sub>2</sub>-Schutzgas gehalten wird. Vor allem nach Zugabe des Hydroxids, wenn sich das Dianion bildet. Dieses kann leicht autoxidieren. Außerdem ist zu beachten, dass mit Methyljodid vorsichtig umgegangen wird, da es sehr giftig ist.

<sup>1</sup>H NMR: δ (CDCl<sub>3</sub>) 3,03 (3H, s, CH<sub>3</sub> –C4), 3,98 (3H, s, OCH<sub>3</sub> –C10), 4,26 (3H, s, OCH<sub>3</sub> –C9), 7,16 (1H, d, CH –C3), 7,52 (2H, m, 2xHC –C6 und –C7), 8,28 (1H, m, HC –C5), 8,43 (1H, m, CH –C8), 8,82 (1H, d, HC –C2).  
Die Werte stimmen mit den Literaturwerten überein.