

Gerhard Rücker

Zur Struktur des Nardosinons, I<sup>1)</sup>

## Funktionelle Gruppen und Ableitung einer Teilstruktur aus dem NMR-Spektrum

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 25. Februar 1969)

Für das Nardosinon wird durch Festlegung der funktionellen Gruppen und Auswertung des NMR-Spektrums die Teilstruktur **3** abgeleitet.

Die unterirdischen Teile der in der chinesischen Provinz *Szetschuan* beheimateten Valerianacee *Nardostachys chinensis Batalin* werden auch heute noch in China therapeutisch verwendet<sup>2)</sup>. Sie enthalten neben Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen<sup>3)</sup> und -Ketonen vom Aristolan-Typ<sup>4)</sup> das Nardosinon<sup>3,5)</sup> (**1**).

**1** (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>) ist ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton (2,4-Dinitro-phenylhydrazon;  $\nu_{\text{CO}}$  1692 s<sup>6)</sup>,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1615/cm s;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 315 (38), 249 nm (4700)). Aus der Lage, dem Abstand (77/cm) und dem Intensitätsverhältnis (1 : 1) von  $\nu_{\text{CO}}$  und  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  kann eine *s-cis*-Konformation abgeleitet werden<sup>7)</sup>. Dieses Ergebnis wird durch die Extinktion der K-Bande des UV-Spektrums<sup>8)</sup> und durch die Verschiebung des Signals des olefinischen Protons ( $\Delta\delta$  -0.03 ppm) und der benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe ( $\Delta\delta$  +0.38 ppm) im NMR-Spektrum<sup>9)</sup> in Benzol gegenüber Deuteriochloroform<sup>10)</sup> bestätigt. Keto-Gruppe und Doppelbindung sind daher heteroanular angeordnet<sup>11)</sup>.

Die beiden weiteren Sauerstoff-Atome in **1** bilden keine Hydroxyl-, Ester- und Lacton-Gruppen. Es sind offenbar cyclische Äther-Brücken (Methoxyl-Bestimmung negativ). Oxiran-Ringe liegen nicht vor; diesbezügliche Spaltungs-Versuche verliefen

1) Auszug aus der Habilitationsschrift, Univ. Münster 1968. (Über diese Ergebnisse wurde in einer vorläufigen Mitteilung berichtet: G. Rücker, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 3615.)

2) Literaturübersicht: G. Rücker und G. Glauch, Dtsch. Apotheker-Ztg. **107**, 921 (1967).

3) K. E. Schulte, G. Rücker und G. Glauch, Planta med. [Stuttgart] **15**, 274 (1967).

4) G. Rücker, Liebigs Ann. Chem. **717**, 221 (1968).

5) K. E. Schulte, G. Rücker und G. Glauch, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3083.

6) s = stark; m = mittelstark; w = schwach.

7) R. L. Erskine und E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3425.

8) R. B. Turner und D. M. Voitle, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1403 (1951).

9) Tetramethylsilan als innerer Standard.

10) C. J. Timmons, Chem. Commun. **1965**, 576.

11) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoff-Verbindungen, S. 399, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

negativ. Banden im IR-Spektrum bei 887 m, 877 m und 843/cm m<sup>12)</sup> und Reaktionen mit Titanylsulfat<sup>13)</sup> bzw. Kaliumjodid in Eisessig (30–40°; 90 Min.; quantitativ<sup>13,14)</sup>) sowie der negative Ausfall der Reaktion mit Bleitetraacetat<sup>15)</sup> deuten auf eine Dialkylperoxid-Gruppierung.

Bei der Reduktion von **1** mit Kaliumjodid entsteht Nardosinondiol (**2**) (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>) mit 2 Hydroxyl-Gruppen (aktiver Wasserstoff; Mol.-Gew. nach D<sub>2</sub>O-Austausch), von denen eine sekundärer (NMR<sup>16)</sup> (Hexadeuterodimethylsulfoxid):  $\delta$  6.07; d (1)) und die andere tertiärer ( $\delta$  5.68; s (1)) Natur ist<sup>17)</sup>. **2** entsteht aus **1** auch durch katalytische Hydrierung (1 H<sub>2</sub>; Pd/CaCO<sub>3</sub>). Dieses Ergebnis sichert die Annahme einer Dialkylperoxid-Gruppe, da nur aus einer solchen Gruppierung mit einem Mol Wasserstoff ein Diol entstehen kann. Die Peroxid-Gruppe ist an ein tertiäres und an ein sekundäres Kohlenstoff-Atom gebunden.

Durch Hydrierung von **2** an PtO<sub>2</sub> entsteht das gesättigte Keton **4** (Dihydronardosinondiol) (C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>;  $\nu_{\text{CO}}$  1712/cm s;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 280 (32); 210 nm (226)), dessen Carbonyl-Gruppe wahrscheinlich in einem Sechs-Ring angeordnet ist. Für die Anwesenheit einer sekundären und einer tertiären Hydroxyl-Gruppe sprechen die gleichen Reaktionen wie bei **2**. Durch Chromtrioxid-Oxydation<sup>18,19)</sup> (quantitativ: 1 OH) wurde dieses Ergebnis bestätigt. Die Dehydratisierung von **4** (Erwärmen auf 80–90° bzw. Kochen in verd. Schwefelsäure) führt zu Gemischen, aus welchen **5a** bzw. **5b** isoliert wurden. **5a** (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O) zeigt im NMR-Spektrum<sup>16)</sup> die Signale einer Isopropyliden-Gruppe ( $\delta$  1.95 ppm; s (3);  $\delta$  2.0 ppm; s (3)) und eines AB-Systems olefinischer Protonen ( $\delta_{\text{A}}$  7.20 ppm (1);  $\delta_{\text{B}}$  5.60 ppm (1);  $J_{\text{AB}}$  11 Hz). Im NMR-Spektrum von **5b** (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O) liegen die Signale einer Isopropenyl-Gruppe vor ( $\delta$  4.9 ppm, m (2),  $\text{C}=\text{CH}_2$ ;  $\delta$  1.75 ppm, s (3),  $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). Außerdem zeigt es ein ABX-System<sup>20)</sup>, dessen AB-Teil ( $\delta_{\text{A}}$  5.82 ppm;  $\delta_{\text{B}}$  6.45 ppm (2),  $J_{\text{AB}}$  9.8 Hz;  $\delta_{\text{X}}$  2.97 ppm;  $J_{\text{AX}}$  0 Hz;  $J_{\text{BX}}$  5.7 Hz) aus olefinischen Protonen gebildet wird, die wahrscheinlich in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Keto-Gruppe ( $\nu_{\text{CO}}$  1688/cm s) angeordnet sind.

Bei der Hydrierung (PtO<sub>2</sub>) bildet **5b** ein gesättigtes Keton (C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O;  $\nu_{\text{CO}}$  1715/cm s). Aus diesen Ergebnissen muß gefolgert werden, daß das tertiäre Kohlenstoff-Atom, an das die Peroxid-Gruppe gebunden ist, durch zwei Methylgruppen substituiert ist.

<sup>12)</sup> R. Criegee und G. Paulig, Chem. Ber. **88**, 712 (1955).

<sup>13)</sup> R. Criegee in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 2, S. 568, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

<sup>14)</sup> C. D. Wagner, R. H. Smith und E. D. Peters in S. Siggia: Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, S. 255, John Wiley u. Sons, Inc., New York und London 1963.

<sup>15)</sup> R. Criegee in K. Wiberg: Oxidation in Organic Chemistry, S. 277, Academic Press, New York und London 1965.

<sup>16)</sup> Tetramethylsilan als äußerer Standard. s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; qu = Quadruplett; m = Multiplett. Die elektronisch integrierten Protonenzahlen sind in Klammern angegeben.

<sup>17)</sup> O. L. Chapman und R. W. King, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1256 (1964).

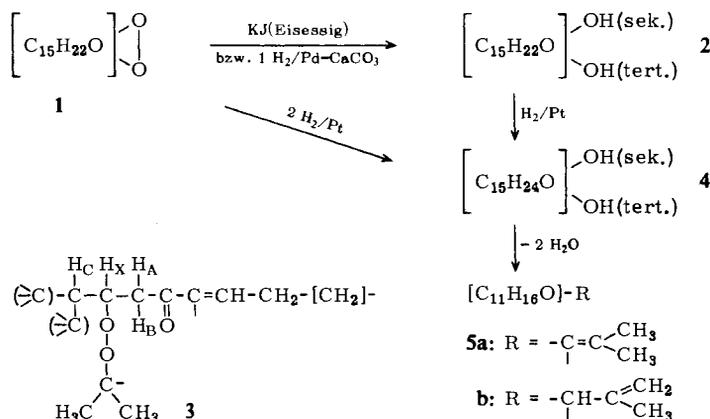
<sup>18)</sup> G. J. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler und L. H. Sarett, J. Amer. chem. Soc. **75**, 422 (1953).

<sup>19)</sup> S. Bergström und S. Lindstedt, Acta chem. scand. **5**, 157 (1951).

<sup>20)</sup> Berechnet nach A. A. Bothner-By und S. Castellano, Programm Laocoon II, Mellon Institute Pittsburgh 1963; (Datenverarbeitungsanlage IBM 360/50, Rechenzentrum der Univ. Münster). Die theoretischen Bandenlagen stimmen mit den gemessenen überein.

Im NMR-Spektrum<sup>9,21)</sup> von **1** (Abbild. s. l. c.<sup>21)</sup>) bildet ein Proton ( $\delta_X$  4.90 ppm (1)), das an ein Kohlenstoff-Atom gebunden ist, welches gleichzeitig ein Sauerstoff-Atom trägt, mit zwei weiteren Protonen ( $\delta_A$  2.57 ppm;  $\delta_B$  2.92 ppm) ein ABX-System<sup>20)</sup> ( $J_{AX}$  1.9 Hz;  $J_{BX}$  7.4 Hz).  $H_X$  ist mit einem weiteren benachbarten Proton gekoppelt ( $\delta_C$  2.95 ppm;  $J_{CX}$  9.4 Hz). Die Methin-Gruppe  $CH_C$  ist an zwei tertiäre Kohlenstoff-Atome gebunden.  $H_A$  und  $H_B$  bilden eine Methylen-Gruppe, die wahrscheinlich der Carbonyl-Gruppe benachbart ist ( $J_{AB} - 18.1$  Hz)<sup>22)</sup>. Bei  $\delta$  7.02 ppm (t (1),  $J$  4.0 Hz), liegt das Signal eines olefinischen Protons, das einer Methylengruppe ( $\delta$  2.27 ppm; (2)) benachbart ist, deren Signale durch gesättigte Protonen ( $\delta$  1.50 ppm; m (2)) weiter aufgespalten sind. Außerdem ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von **1** das Vorliegen einer sekundären ( $\delta$  1.02 ppm; d (3);  $J$  6.0 Hz) und dreier tertiärer Methylgruppen ( $\delta$  1.13 ppm, s (6);  $\delta$  1.38 ppm, s (3)).

Diese Ergebnisse führen zu einem Strukturelement für **1**, das unter Einbeziehung der ermittelten funktionellen Gruppen die Teilstruktur **3** ergibt.



## Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit dem UV-Spektralphotometer RPQ 20 A (Zeiss), dem IR-Spektrophotometer Modell 21 (Perkin-Elmer), dem NMR-Spektrometer A 60 mit Spin-Entkoppler V 6058 A (Varian), dem Massenspektrometer RMU-6D (Hitachi-Perkin-Elmer)<sup>23)</sup> und dem Polarimeter LEPA 1 (Zeiss) aufgenommen. Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Zur Dünnschichtchromatographie verwendete man Kieselgel PF<sub>254</sub>.

**Nardosinon (1):** Der Petroläther-Extrakt (Sdp. bis 40°) aus 45 kg lufttrockenen, unterirdischen Teilen von *Nardostachys chinensis*<sup>24)</sup> wurde eingedampft, mit der gleichen Menge

21) NMR-Spektrometer HA 100 (Varian). Für die Durchführung der Entkopplungsexperimente danke ich Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich. Abbild. des Spektrums: G. Rücker, Zur Struktur des Nardosinons, III, Chem. Ber. **102**, 2707 (1969).

22) A. A. Bothner-By, Advances in Magnetic Resonance **1**, 195 (1965).

23) Die Elektronenenergie betrug 70 eV. Feste Stoffe wurden direkt in die Ionenquelle eingeführt.

24) Aus dem Drogenhandel bezogen. Nähere Einzelheiten siehe l. c.<sup>1)</sup>.

Petroläther versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Farblose Kristalle. Schmp. 108–110° (Petroläther); Ausb. 75 g.  $[\alpha]_D^{20}$ : +99.4° ( $c = 6.98$ ;  $\text{CHCl}_3$ ).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 315 (38); 249 nm (4700).

IR (KBr): 3015 w, 813 m ( $\text{>C=CH-}$ ); 2820 m, 1269 s, 1235 m, 1140 m ( $\text{-C-O-}$ ); 1692 s, 1615 s ( $\text{-C=C-CO-cisoid}$ ); 1425 m, 1410 m ( $\text{-CH}_2\text{CO-}$ ); 1375 m, 1361 m, 1210 m ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ); 1187 m, 887 m, 877 m, 843/cm m ( $\text{C-O-O-C}$ ).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>9,21</sup>):  $\delta$  1.02 (d;  $J$  6.0 Hz;  $\text{>CH-CH}_3$ ); 1.13 (s;  $\text{-CH}_3$ ); 1.38 (s;  $\text{-CH}_3$ ); 1.50 (m;  $\text{-CH}_2\text{-}$ ); 1.90 (d;  $J$  6 Hz;  $\text{>CH-}$ ); 2.27 (m;  $\text{=C-CH}_2\text{-}$ ); 7.02 ppm (t;  $J$  4.0 Hz;  $\text{>C=CH-}$ ) im Verhältnis 3 : 6 : 3 : 2 : 1 : 2 : 1. ABX-System<sup>20</sup>):  $\delta_A$  2.57;  $\delta_B$  2.92;  $\delta_X$  4.90 (1) ( $J_{AB} -18.1$  Hz;  $J_{AX}$  1.9 Hz;  $J_{BX}$  7.4 Hz);  $\delta_C$  2.93 (1) ( $J_{CX}$  9.4 Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (250.3) Ber. C 71.97 H 8.86 Gef. C 71.95 H 8.88

Mol.-Gew. 251 (kryoskop. in Benzol); 250 (massenspektrometr.)

Folgende Reaktionen blieben mit **1** ohne Ergebnis: Bestimmung von aktivem Wasserstoff;  $\text{CH}_3\text{O}$ -Bestimmung; Lacton-Titration; Säurezahl (DAB 6); Hydroxylzahl (DAB 6); Verseifungszahl (DAB 6); Spaltungsversuche eines Oxiran-Ringes ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ /Eisessig); 10proz. Schwefelsäure;  $\text{HBr}$ /Dioxan;  $\text{MgCl}_2/\text{HCl}$ /Äthanol; Pyridin· $\text{HCl}$ /Pyridin;  $\text{BF}_3$ -Isomerisierung; Jodoform-Reaktion; Reaktion mit Bleitetraacetat.

Mol.-Gew. nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch-Versuch: 250 (massenspektrometr.): Zu 5 mg **1** in 1 ccm  $\text{D}_2\text{O}$  gab man bis zur Lösung Aceton und destillierte nach 30 Min. (Raumtemp.) i. Vak. ab.

**1-2,4-Dinitro-phenylhydrazon**: Schmp. 162–165° (Äthanol/Essigester/Wasser).

UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 272 nm (24000).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6$  (430.4) Ber. C 58.59 H 6.09 N 13.02 Gef. C 58.57 H 5.97 N 13.23

#### Nardosinondiol (2)

a) 1.25 g (5 mMol) **1** wurden in 90proz. Methanol über  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  hydriert. Nach Abfiltrieren wurde eingeeignet und mit wenig Wasser versetzt. Farblose Kristalle, Ausb. 1.20 g (96%). Verbrauch: Ber. 121 ccm; gef. 121 ccm.

b) 98.5 mg (0.394 mMol) **1** wurde in wenig  $\text{CHCl}_3$  nach Zugabe von 20 ccm Eisessig und 1 ccm gesätt. Kaliumjodid-Lösung 90 Min. auf 30–40° erwärmt und mit  $n/10$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert (Stärke). Verbrauch: Ber. 7.88 ccm; gef. 7.32 ccm. Die Lösung ätherte man aus, wusch mit Wasser und reinigte schichtchromatographisch (0.5 mm; Hexan/Essigester 1 : 1):  $R_F$  0.28. Farblose Kristalle. Schmp. 141–143° (Methanol); Ausb. 50 mg (51%).  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.8° ( $c$  2.06; Äthanol).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) 320 (59); 250 nm (6400).

IR (KBr): 3430 s ( $\text{-OH}$ ); 1045 s ( $\text{>CH-OH}$ ); 1150 s ( $\text{>C-OH}$ ); 1680 s, 1610 s ( $\text{-C=C-CO-cisoid}$ ); 1416 m ( $\text{-CH}_2\text{CO}$ ); 1385 m, 1377 m, 1210 w, 1175 w ( $\text{>C(CH}_3)_2$ ); 1263 s, 1225 s, 1142/cm s ( $\text{C-O-}$ ).

NMR (Hexadeuterodimethylsulfoxid):  $\delta$  5.68 (s;  $\text{>COH}$ ); 6.07 ppm (d;  $J$  7 Hz;  $\text{>CH-OH}$ ) im Verhältnis 1 : 1.

Massenspektrum (140°)  $m/e$  (%): 252 ( $\text{M}^+$ ; <2); 234 (2); 219 (3); 194 (5); 190 (4); 176 (19); 161 (31); 152 (12); 134 (49); 119 (31); 109 (17); 107 (25); 105 (19); 93 (23); 91 (37); 79 (23); 77 (23); 59 (100); 55 (24); 43 (86); 41 (50).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (252.3) Ber. C 71.39 H 9.59

Gef. C 70.91 H 9.44 Mol.-Gew. 252 (massenspektrometr.)

2.3 aktive Wasserstoff-Atome. Mol.-Gew. nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch (s. **1**) 254.

*Dihydrondardosinondiol (4)*

a) 4.83 g (0.19 Mol) **1** wurden in 100 ccm 90proz. Methanol bis zur Sättigung mit PtO<sub>2</sub> hydriert. Nach Filtrieren wurde i. Vak. eingeeengt. Farblose Kristalle; Ausb. 4.00 g (83%). Verbrauch: Ber. 1006 ccm; gef. 1013 ccm.

b) 0.25 g (9.3 mMol) **2** wurden wie unter a) hydriert. Verbrauch: Ber. 25 ccm; gef. 24 ccm. Schmp. 128–129° (Aceton/Wasser); Ausb. 0.20 g (80%).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 290 nm (5710).

IR (KBr): 3350 s (–OH); 1712 s (CO); 1430 m, 1418 w (–CH<sub>2</sub>–CO); 1150 s ( $\sphericalangle$ CHOH,  $\sphericalangle$ C–OH); 1385 m, 1367 m, 1198 w, 1183/cm w ( $\sphericalangle$ C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

NMR (Hexadeuterodimethylsulfoxid):  $\delta$  5.17 (s;  $\sphericalangle$ C–OH); 5.70 ppm (d;  $J$  6 Hz;  $\sphericalangle$ CHOH) im Verhältnis 1 : 1.

Massenspektrum (100°) *m/e* (%): 254 (M<sup>+</sup>; <1); 236 (6); 221 (6); 193 (3); 192 (3); 178 (17); 163 (11); 150 (7); 149 (7); 137 (14); 136 (12); 135 (11); 122 (13); 120 (11); 109 (58); 95 (32); 81 (26); 59 (100); 55 (36); 43 (71); 41 (54).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (254.3) Ber. C 70.83 H 10.30

Gef. C 70.70 H 10.06 Mol.-Gew. 254 (massenspektrometr.)

2.2 aktive Wasserstoff-Atome. Mol.-Gew. nach D<sub>2</sub>O-Austausch (s. **1**) 256.

*Oxydation von 4 mit Chromtrioxid*<sup>18)</sup>: 94.6 mg (0.372 mMol) **4** wurden in 1 ccm Pyridin mit 1 ccm einer Lösung von 1 g *Chromtrioxid* in 30 ccm Pyridin 2 Stdn. stengelassen. Nach Zugabe von 100 ccm halbkonz. Salzsäure und 10 ccm 10proz. Kaliumjodid-Lösung wurde mit *n*/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert (Stärke). Blindwert: 12.4 ccm; für 1 sek. OH ber. 7.4 ccm, gef. 9.0 ccm.

*Dehydratisierung von 4*

a) 3.0 g (118 mMol) **4** erwärmte man mehrere Tage im Sublimiergerät auf 130–140° und trennte das Kondensat schichtchromatographisch (1 mm; Hexan/Essigester 9 : 1; 7mal entwickelt).

b) 3.0 g (118 mMol) **4** wurden einer Wasserdampfdestillation unterworfen und nach a) getrennt. Die Fraktion mit *R<sub>F</sub>* 0.67 enthielt **5a** als farbloses Öl. *n<sub>D</sub><sup>20</sup>* 1.5170; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +33° (*c* = 1.65; CHCl<sub>3</sub>). Mol.-Gew. 218 (massenspektrometr.). UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  295 nm.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3050 w (–C=C–); 1675 s (–[C=C]<sub>2</sub>–CO–); 1603 m, 1585 m (–[C=C]<sub>2</sub>–); 1382 m, 1370 m, 1205 w, 1192/cm w ( $\sphericalangle$ C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  0.83 (d;  $J$  7 Hz;  $\sphericalangle$ CH–CH<sub>3</sub>); 1.20 (s; –CH<sub>3</sub>); 1.95 (s), 2.0 ppm (s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=) im Verhältnis 3 : 3 : 3 : 3. AB-System (CO–CH<sub>A</sub>=CH<sub>B</sub>–):  $\delta_A$  7.20;  $\delta_B$  5.60 ( $J_{AB}$  11 Hz).

Massenspektrum (120°) *m/e* (%): 218 (M<sup>+</sup>; 47); 203 (36); 192 (10); 190 (10); 175 (36); 161 (27); 148 (56); 147 (36); 136 (41); 135 (70); 133 (28); 121 (34); 119 (34); 109 (38); 108 (33); 105 (44); 96 (30); 95 (26); 93 (22); 91 (51); 81 (35); 80 (33); 79 (38); 77 (42); 69 (23); 67 (24); 65 (23); 55 (51); 53 (31); 43 (67); 41 (100); 39 (55).

c) 1.0 g (39.4 mMol) **4** wurden in 300 ccm *Wasser*, 0.5 ccm *konz. Schwefelsäure* und 5 ccm Methanol 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann ätherte man aus und trennte schichtchromatographisch (0.5 mm; Hexan/Essigester 9 : 1; 5mal entwickelt). Die Fraktion mit *R<sub>F</sub>* 0.77 ergab **5b** als farblose Kristalle. Schmp. 43–44° (Äther); Ausb. 0.30 g (35%).

UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 323 (120); 228 nm (17000).

IR (Film): 3080 w, 1745 w, 1642 w, 900 m ( $\sphericalangle$ C=CH<sub>2</sub>); 1688 s, 1626 w (–C=C–CO-*transoid*); 745/cm m (–CH=CH-*cis*).

NMR (Substanz):  $\delta$  0.75 (d;  $J$  6 Hz;  $\text{>CH-CH}_3$ ); 0.73 (s;  $-\text{CH}_3$ ); 1.75 (s;  $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ); 4.92 ppm (m;  $\text{>C}=\text{CH}_2$ ) im Verhältnis 3 : 3 : 3 : 2. ABX-System<sup>20)</sup> ( $\text{>CH}_X-\text{CH}_B=\text{CH}_A-\text{CO}-$ ):  $\delta_A$  5.82;  $\delta_B$  6.45;  $\delta_X$  2.97 ( $J_{AB}$  9.8 Hz;  $J_{AX}$  0;  $J_{BX}$  5.7 Hz).

Massenspektrum (50°)  $m/e$  (%): 218 ( $M^+$ ; 14); 203 (8); 178 (12); 163 (8); 149 (8); 135 (11); 121 (11); 109 (62); 108 (94); 95 (22); 93 (20); 91 (22); 80 (100); 77 (24); 67 (22); 55 (22); 41 (42); 39 (24).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$  (218.3) Ber. C 82.51 H 10.16

Gef. C 82.10 H 10.35 Mol.-Gew. 218 (massenspektrometr.)

*Hydrierung von 5b*: 0.3 g (1.38 mMol) **5b** wurden wie **2** hydriert. Verbrauch: Ber. 69 ccm; gef. 72 ccm. Farblose Kristalle. Schmp. 36--38° (Äther); Ausb. 0.2 g (67%). Mol.-Gew. 222 (massenspektrometr.).

IR (KBr): 1715 s (CO); 1389 m, 1380 m, 1170 w, 1150/cm w ( $\text{>CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelb-orangefarbene Kristalle. Schmp. 139–140° (Methanol).

UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  368 nm.

[61/69]