

Synthese von 1-(6-Isopropyliden-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-3-buten-2-ol („Humbertiol“)

Angela Hoppmann und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 8. Oktober 1973

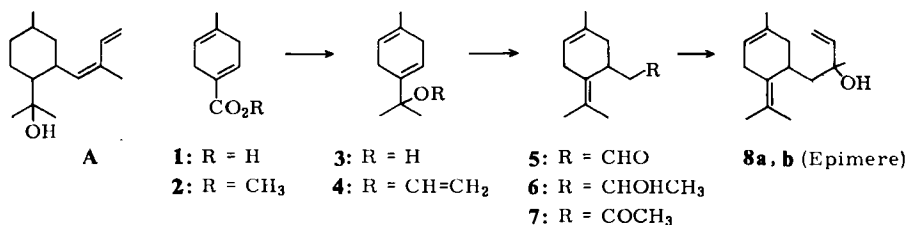
Umsetzung von 4-Methyl-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (2) mit Methylolithium führt zum tertiären Alkohol 3, der zum Vinyläther 4 umgesetzt wird. *Claisen*-Umlagerung von 4 gibt den Aldehyd 5, der mit CH_3MgI zum sekundären Alkohol 6 reagiert. Oxidation von 6 liefert das Keton 7, dessen Reaktion mit Vinylolithium den tertiären Alkohol 8 ergibt, der jedoch nicht mit dem Sesquiterpen Humbertiol identisch ist.

Synthesis of 1-(6-Isopropylidene-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-3-buten-2-ol („Humbertiol“)

Treatment of methyl 4-methyl-1,4-cyclohexadiene-1-carboxylate (2) with methyllithium leads to the tertiary alcohol 3, which is etherified to yield the vinyl ether 4. *Claisen* rearrangement of 4 gives the aldehyde 5, which reacts with CH_3MgI to give the secondary alcohol 6. By oxidation of 6, the ketone 7 is obtained. Reaction of 7 with vinylolithium affords the tertiary alcohol 8, but 8 is different from the sesquiterpene humbertiol.

Von *Raulais*¹⁾ wurde 1962 aus dem Holz der *Humbertia madagascariensis* Lamarck das Sesquiterpen Humbertiol isoliert, dem zunächst die Struktur A zugeordnet wurde. Einige Jahre später wurde nach sorgfältiger Reinigung des Naturstoffs vom gleichen Autor²⁾ auf Grund von NMR-Daten und chemischen Abbaureaktionen für das Humbertiol die Struktur 8 angegeben, wobei auffällig ist, daß die Struktur nicht dem Farnesyl-Typ angehört.

Wir haben die beiden Epimere von 8 synthetisiert und einwandfrei festgestellt, daß sie in ihren spektroskopischen Daten nicht mit dem natürlichen Humbertiol übereinstimmen. 8 wurde ausgehend von 1 über 2—7 erhalten:



¹⁾ D. Raulais, D. Billet und C. Mentzer, C. R. Acad. Sci. 254, 2819 (1962).

²⁾ D. Raulais und D. Billet, Bull. Soc. Chim. France 1970, 2401.

Durch *Diels-Alder*-Reaktion von Isopren und Propiolsäure (\rightarrow 1)³⁾ sowie anschließende Veresterung mit Diazomethan wurde **2** dargestellt. Dessen Reaktion mit Methyllithium in Äther bei -30°C ergab den tertiären Alkohol **3**. Hierbei muß auf strengen Ausschluß von Luftsauerstoff geachtet werden, da sonst sehr leicht Aromatisierung eintritt. **3** wurde durch fünftägiges Erhitzen mit einem großen Überschuß Äthylvinyläther in Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat⁴⁾ zu **4** veräthert. Stärker wirkende Katalysatoren wie Phosphorsäure⁵⁾ scheiden aus, da hierbei ebenfalls sofort Aromatisierung eintritt.

Durch 10minütiges Erhitzen des Vinyl-allyläthers **4** auf 130°C wurde in einer *Claisen*-Umlagerung der Aldehyd **5** erhalten. Diese Reaktionsbedingungen sind optimiert, und bei ihnen entstanden nur geringe Mengen z. T. aromatischer Nebenprodukte, die aber chromatographisch abgetrennt werden konnten. *Grignard*-Reaktion von **5** mit Methylmagnesiumjodid führte⁶⁾ glatt zum sekundären Alkohol **6**, der als Rohprodukt durch *Collins*-Oxidation mit Chromtrioxid/Pyridin in Methylenechlorid⁶⁾ das Methylketon **7** lieferte. Die Ausbeuten sind hierbei nur dann befriedigend, wenn das Methylenechlorid sorgfältig getrocknet und gereinigt wird.

Bei dem Versuch, **7** durch übliche *Jones*-Oxidation zu erhalten, wurden die Doppelbindungen in **6** mit angegriffen und nur wasserlösliche Produkte gebildet.

Die Realisierung des naheliegenden Gedankens, **7** auf kürzerem Wege durch Verätherung des Alkohols **3** mit Isopropenyläther und *Claisen*-Umlagerung dieses Reaktionsgemisches direkt zu erhalten, scheiterte daran, daß **3** mit Isopropenylmethyl- bzw. -äthyläther entweder überhaupt nicht reagierte oder, bei höherer Temperatur, ausschließlich aromatisierte Produkte lieferte.

Das durch Säulenchromatographie sorgfältig gereinigte **7** wurde mit Vinylithium in Äther bei Raumtemperatur zum tertiären Alkohol **8** umgesetzt. Im Rohprodukt waren neben größeren Anteilen Verunreinigungen aus der Vinylithium-Lösung und geringen Mengen von Nebenprodukten dünnschichtchromatographisch zwei Hauptsubstanzen zu erkennen, die durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther getrennt und den beiden Epimeren von **8** zugeordnet wurden.

Das später austretende Epimere **8b** wandelt sich unter Bildung von Nebenprodukten selbst beim Aufbewahren in Lösung relativ leicht in **8a** um, wobei Verunreinigungen die Zersetzung begünstigen.

Die Struktur für **8a** bzw. **b** wird durch die Synthese selbst mit der eindeutigen Charakterisierung der Zwischenstufen **3**—**7** und durch die NMR- und Massenspektren der beiden Epimeren bewiesen. In der Tabelle sind unsere NMR-Daten für **8a** und **b** in verschiedenen Lösungsmitteln denen des Humbertiols²⁾ gegenübergestellt.

Ein Vergleich der Signale der Vinylgruppen und der quartären Methylgruppe ergibt, daß allein mit der Kenntnis der von *Raulais*²⁾ veröffentlichten Daten, die in der Tabelle vollständig angegeben sind, eine Verschiedenheit von **8** und Humbertiol noch nicht bewiesen ist. Das Originalspektrum des Humbertiols^{*)} zeigt jedoch durch das

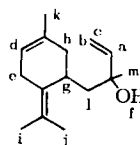
*) Wir danken Mlle. *D. Billet* für die freundliche Überlassung von Kopien der NMR-Spektren von Humbertiol in CDCl_3 und C_6H_6 .

3) *A. A. Petrow* und *K. B. Rall*, *Zh. Obshch. Khim.* **26**, 1588 (1956) [*C. A.* **51**, 1887 (1957)].

4) *A. W. Burgstrahler* und *J. C. Nordin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 203 (1961).

5) *G. Saucy* und *R. Marbert*, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2091 (1967).

6) *R. Ratcliffe* und *R. Rodehorst*, *J. Org. Chem.* **35**, 4001 (1970).

Tab. NMR-Daten von **8a**, **b** und Humbertiol²⁾

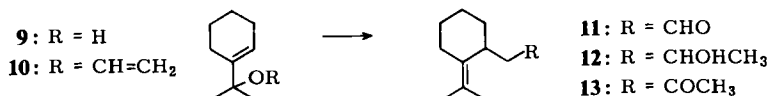
Protonen	8a		8b		Humbertiol	
	CDCl ₃	C ₆ H ₆	CDCl ₃	C ₆ H ₆	CDCl ₃	C ₆ H ₆
a	4.03 (dd, <i>J</i> = 17 + 10 Hz)	4.12 (dd, <i>J</i> = 17 + 10 Hz)	4.07 (dd, <i>J</i> = 17 + 10 Hz)	4.13 (dd, <i>J</i> = 17 + 10 Hz)	4.17 (q, <i>J</i> = 17 + 10 Hz)	4.17
b	4.78 (dd, <i>J</i> = 17 + 2 Hz)	4.72 ₅	4.84 (dd, <i>J</i> = 17 + 2 Hz)	4.82 ₅	4.83 (q, <i>J</i> = 17 + 2 Hz)	4.83
c	4.93 (dd, <i>J</i> = 10 + 2 Hz)	5.01	5.03 (dd, <i>J</i> = 10 + 2 Hz)	5.10	5.00 (q, <i>J</i> = 10 + 2 Hz)	5.00
d	4.5–4.8 (m)	4.6–4.8 (m)	4.6–4.8 (m)	4.6–4.8 (m)	4.89 (m)	4.78 (m)
e	7.0–7.3 (m)	7.1–7.3 (m)	7.1–7.4 (m)	7.1–7.3 (m)	—	—
f	7.6–8.2 (m)	7.65 (s, br)	7.5–8.1 (m)	7.6 (s, br)	—	—
g, h		7.8–8.2 (m)		7.75–8.2 (m)	—	—
i, j	8.2–8.5 (m)	8.3–8.45 (m)	8.2–8.5 (m)	8.25–8.4 (m)	8.39 (s)	8.42 (s)
k		8.45–8.55 (m)		8.4–8.5 (m)	8.39 (s)	8.31 (s)
l	8.5–8.85 (m)	8.73 (d, <i>J</i> = 6 Hz)	8.5–8.85 (m)	8.74 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz)	—	—
m	8.79 (s)	8.80 (s)	8.72 (s)	8.83 (s)	8.79 (s)	8.80 (s)

völlige Fehlen von Signalen im Bereich $\tau = 5.1 - 7.65$, daß ihm keinesfalls die Struktur **8** zugeordnet werden kann, da eine CH₂-Gruppe zwischen zwei C=C-Bindungen auf jeden Fall ein Signal bei tieferem Feld als $\tau = 7.65$ hervorruft. Zum Vergleich haben wir auch noch das NMR-Spektrum von Terpinolen, das Grundgerüst von **8** ist, aufgenommen und für die analoge CH₂-Gruppe das Signal bei $\tau = 7.1 - 7.4$ als breites Multiplett gefunden.

Die hochaufgelösten Massenspektren von **8a** und **b** zeigen neben der exakten Mol.-Masse identische Fragmentierungsmuster, die die Struktur bestätigen. Basepeak ist C₉H₁₁⁺, während sich bei Niederauflösung mit prinzipiell gleichem Fragmentierungsschema die relativen Intensitäten verschieben. Von *Raulais*²⁾ ist nur der Molekül-Peak bei 220 angegeben worden.

Wir glauben bewiesen zu haben, daß Humbertiol nicht die Struktur **8** besitzt, eine Reihe von wesentlichen Strukturelementen muß jedoch gleich sein. So dürfte Humbertiol auf jeden Fall eine exocyclische Isopropylidengruppe, eine Doppelbindung im Ring, die noch eine Methylgruppe trägt, und eine Seitenkette mit Vinyl-, Methyl- und Hydroxyl-Gruppe am quartären C-Atom besitzen. Möglicherweise kommt ihm eine Struktur mit einem Siebenring zu.

Zum Studium der optimalen Reaktionsbedingungen der einzelnen Syntheseschritte, besonders der *Claisen*-Umlagerung und der *Collins*-Oxidation, wurden die Umsetzungen $\rightarrow 10 \rightarrow 11 \rightarrow 12 \rightarrow 13$ zuerst ausgehend von dem aus 1-Acetyl-1-cyclohexen leicht zugänglichen Alkohol **9**⁷⁾ durchgeführt.



⁷⁾ D. Nightingale, E. C. Milberger und A. Tomisek, J. Org. Chem. **13**, 357 (1948).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 aufgenommen. Apparative Ausrüstung: PE 257, Varian A-60 D (TMS als innerer Standard), Varian MAT 711 (hochaufgelöste Massenspektren), MAT CH-7 (niederaufgelöste Massenspektren), Mettler FP 1 (Schmelzpunkte).

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

4-Methyl-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure (1): 36 g (0.51 mol) Propiolsäure, 36 g (0.53 mol) Isopren und 0.8 g Hydrochinon werden in 80 ml Toluol in einem Glasautoklaven 10 h auf 145°C erhitzt. Die nach dem Abkühlen kristallin erhaltene Säure wird abgesaugt und zweimal aus Toluol umkristallisiert. Schmp. 176°C (Lit.³⁾ $180\text{--}181^\circ\text{C}$), Ausb. 37 g (53%).

4-Methyl-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (2): Aus **1** mit Diazomethan in Äther. Sdp. $110^\circ\text{C}/18$ Torr (Kugelrohr) (Lit.³⁾ Sdp. $110.5\text{--}111.5^\circ\text{C}/20$ Torr). — NMR: $\tau = 8.33$ (s, CH_3), 7.23 (s, 2 CH_2), 6.34 (s, CO_2CH_3), 4.5–4.7 (m, =CH), 3.1–3.3 (m, =CH).

1-(1-Hydroxy-1-methyläthyl)-4-methyl-1,4-cyclohexadien (3): Zu 55 ml einer ≈ 1.6 M Methylithium-Lösung⁸⁾ in 100 ml wasserfreiem Äther werden bei -30°C unter einem starken, sorgfältig nachgereinigten N_2 -Strom und unter gutem Rühren mit Hilfe eines Dosiertrichters innerhalb von 5 h 5.0 g (0.033 mol) **2** in 150 ml wasserfreiem Äther getropft. Danach wird die Kühlung entfernt und noch 15 min gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Eis}/\text{Äther}$ werden 5.0 g (82%) Rohprodukt erhalten.

IR: 3610 cm^{-1} (OH). — NMR: $\tau = 8.74$ (s, 2 CH_3), 8.34 (s, CH_3), 8.05 (s breit, OH), 7.38 (s, 2 CH_2), 4.5–4.7 (m, =CH), 4.2–4.4 (m, =CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.67 H 10.55

1-(1-Hydroxy-1-methyläthyl)-1-cyclohexen (9): 10 g (0.08 mol) 1-Acetyl-1-cyclohexen werden in 100 ml wasserfreiem Äther unter N_2 zum Sieden erhitzt. Dazu werden 70 ml einer ≈ 1.6 M Methylithium-Lösung⁸⁾ getropft. Dann wird noch 30 min am Sieden gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Eis}/\text{Äther}$ wird destilliert. Sdp. $78^\circ\text{C}/7$ Torr (Kugelrohr), Ausb. 8.0 g (71%).

IR: 3610 cm^{-1} (OH). — NMR: $\tau = 8.78$ (s, 2 CH_3), 8.2–8.6 (m, 2 $\text{CH}_2 + \text{OH}$), 7.8–8.2 (m, 2 CH_2), 4.2–4.4 (m, =CH).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.46 H 11.19

Verätherung von **3** und **9**

Allgemeine Vorschrift: 0.05 mol des entsprechenden Alkohols werden mit 2.0 mol Äthylvinyläther (über Na dest.) und 0.013 mol Quecksilber(II)-acetat (aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert) 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 ml 10proz. Sodalösung zugegeben, 30 min wird unter Eiskühlung gerührt, die äther. Phase abgetrennt und mit K_2CO_3 getrocknet. Nach Abziehen des Äthylvinyläthers wird destilliert.

1-(1-Methyl-1-vinyloxyäthyl)-4-methyl-1,4-cyclohexadien (4): Aus **3**. Sdp. $56^\circ\text{C}/0.5$ Torr, Ausb. 5.8 g (65%). — IR: 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — NMR: $\tau = 8.66$ (s, 2 CH_3), 8.33 (s, CH_3),

⁸⁾ Käufliches Produkt der Lithium Corporation of America.

7.37 (s, 2 CH₂), 6.14 (d, *J* = 6.5 Hz, =CH), 5.74 (d, *J* = 14 Hz, =CH), 4.5–4.7 (m, =CH), 4.2–4.4 (m, =CH), 3.92 (dd, *J* = 14 + 6.5 Hz, OCH=).

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.01 H 10.34

1-(1-Methyl-1-vinyl-oxyäthyl)-1-cyclohexen (10): Aus **9**. Sdp. 73°C/6 Torr, Ausb. 6.8 g (82%). — IR: 1670 (C=C), 1630 (C=C), 915 cm⁻¹ (=CH₂). — NMR: τ = 8.71 (s, 2 CH₃), 8.2–8.6 (m, 2 CH₂), 7.8–8.2 (m, 2 CH₂), 6.18 (d, *J* = 6.5 Hz, =CH), 5.78 (d, *J* = 14 Hz, =CH), 4.2–4.5 (m, =CH), 3.95 (dd, *J* = 14 + 6.5 Hz, OCH=).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.09 H 10.74

Claisen-Umlagerung

(6-Isopropyliden-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)acetaldehyd (5): 11.0 g (0.062 mol) **4** werden in einer abgeschmolzenen Ampulle durch Eintauchen in ein vorgeheiztes Ölbad 10 min bei 130°C erhitzt. Das Rohprodukt wird an 1000 g Kieselgel mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert. Ausb. 5.4 g (49%).

IR: 2710 (CHO), 1720 cm⁻¹ (CHO). — NMR: τ = 8.2–8.4 (m, 3 CH₃), 7.7–8.2 (m, CH₂), 7.64 (dd, *J* = 7.5 + 2.5 Hz, CH₂), 7.1–7.5 (m, CH₂), 6.4–6.8 (m, CH), 4.5–4.8 (m, =CH), 0.38 (t, *J* = 2.5 Hz, CHO).

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.34 H 9.53

(2-Isopropylidencyclohexyl)acetaldehyd (11): 3.5 g (0.021 mol) **10** werden wie oben 30 min bei 130°C erhitzt und das Rohprodukt an 300 g Kieselgel wie oben chromatographiert. Ausb. 2.0 g (57%).

IR: 2710 (CHO), 1720 cm⁻¹ (CHO). — NMR: τ = 8.1–8.6 (m, 2 CH₃ + 4 CH₂), 7.56 (dd, *J* = 7.5 + 2.5 Hz, CH₂), 6.4–6.8 (m, CH), 0.38 (t, *J* = 2.5 Hz, CHO).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.60 H 10.93

Grignard-Reaktion zu **6** und **12**

Allgemeine Vorschrift: Aus 45 mmol Mg-Spänen und 45 mmol CH₃J wird in 60 ml wasserfreiem Äther eine Grignard-Lösung hergestellt. Dazu wird eine Lösung von 33 mmol des jeweiligen Aldehyds in 40 ml wasserfreiem Äther getropft und noch 60 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich mit NH₄Cl/Eis/Äther.

1-(6-Isopropyliden-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-propanol (6): Aus **5**. Ausb. 3.3 g (52%).

IR: 3620 (OH), 3400 cm⁻¹ (OH). — NMR: τ = 8.89 (d, *J* = 6 Hz, CH₃), 8.2–8.4 (m, 3 CH₃ + CH₂), 7.8–8.2 (m, CH₂), 7.2–7.5 (m, CH₂), 6.8–7.1 (m, CH), 6.3–6.7 (m, CHOH), 4.6–4.8 (m, =CH).

C₁₃H₂₂O (194.3) Ber. C 80.36 H 11.41 Gef. C 79.45 H 11.02

1-(2-Isopropylidencyclohexyl)-2-propanol (12): Aus **11**. Sdp. 70°C/0.05 Torr (Kugelrohr), Ausb. 3.0 g (56%). — IR: 3620 (OH), 3500 cm⁻¹ (OH). — NMR: τ = 8.89 (d, *J* = 6 Hz, CH₃), 8.2–8.6 (m, 2 CH₃ + 5 CH₂), 7.5–7.7 (m, CH), 7.0 (s breit, OH), 6.2–6.7 (m, CHOH).

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.78 H 11.69

Oxidation zu **7** und **13**

Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 100 mmol wasserfreiem Pyridin in 130 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird mit 51 mmol feingepulvertem CrO₃ 15 min gut gerührt. Danach wird die Lösung von 8.5 mmol des jeweiligen sek. Alkohols in 3 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ zugegeben und 1 h gerührt. Die Lösung wird dekantiert und der Rückstand mit 50 ml Äther gewaschen. Von den vereinigten organischen Phasen werden die Lösungsmittel abgezogen, der

Rückstand wird in Äther aufgenommen, die Lösung filtriert, der Ätherextrakt mit verd. Natronlauge und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird destilliert.

(6-Isopropyliden-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)aceton (7): Aus 6. Sdp. $55^\circ C/0.03$ Torr (Kugelrohr). — Ausb. 0.87 g (53%). Zur Reinigung wurde an 100 g Al_2O_3 (neutral, deaktiviert mit 5% Wasser) mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert und nochmals destilliert, Sdp. $50^\circ C/0.03$ Torr (Kugelrohr).

IR: 1710 cm^{-1} (CO). — NMR: $\tau = 8.2-8.5$ (m, 3 CH_3), $7.8-8.2$ (m, CH_2), 7.99 (s, CH_3), 7.64 (d, $J = 7$ Hz, CH_2), $7.1-7.5$ (m, CH_2), $6.5-6.8$ (m, CH), $4.6-4.8$ (m, =CH). — MS (70 eV): $m/e = 192.1507$ (13%, M^+ , ber. für $C_{13}H_{20}O$ 192.1514); 134 (45%), 133 (76%), 119 (100%), 108 (30%), 105 (44%), 97 (38%), 93 (40%).

(2-Isopropylidencyclohexyl)aceton (13): Aus 12. Sdp. $60^\circ C/0.025$ Torr (Kugelrohr), Ausb. 1.07 g (79%). — IR: 1710 cm^{-1} (CO). — NMR: $\tau = 8.2-8.6$ (m, 4 CH_2), 8.37 (s, 2 CH_3), 7.98 (s, CH_3), 7.56 (d, $J = 7.5$ Hz, CH_2), $6.5-6.9$ (m, CH).

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.46 H 11.10

1-(6-Isopropyliden-3-methyl-3-cyclohexen-1-yl)-2-methyl-3-buten-2-ol (8): Zu 0.38 g (2 mmol) 7 in 5 ml wasserfreiem Äther werden unter N_2 1.5 ml einer ≈ 2 M Vinylolithium-Lösung⁸⁾ in 1 ml wasserfreiem Äther getropft. Dann wird 20 min bei Raumtemp. und 10 min unter Rückfluß gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung mit NH_4Cl /Eis/Äther verbleiben 0.73 g Rohprodukt, die an 50 g Kieselgel mit Pentan/Äther (85:15) chromatographiert werden. Es werden 10 ml-Fractionen abgenommen und nach DC-Prüfung entsprechend zusammengefaßt.

1. Eluat: 120 mg 8a, farbloses Öl. — IR (CCl_4): 3600 (OH), 3530 (OH), 2970 (CH), 2930 (CH), 925 cm^{-1} (C=C). — NMR: siehe Tabelle. — MS (MAT 711, 70 eV): $m/e = 220.1827$ (3%, M^+ , ber. für $C_{15}H_{24}O$ 220.1827), 187 (5%, M - ($CH_3 + H_2O$)), 175 (3%), 159 (4%), 147 (4%), 146 (6%), 145 (4%), 135 (11%), 134 (37%), 133 (64%), 131 (5%), 120 (10%), 119 (100%), 107 (16%), 105 (26%). MS (MAT CH-7, 70 eV): $m/e = 220$ (1%), 146 (10%), 145 (4%), 135 (17%), 134 (33%), 133 (65%), 119 (100%), 107 (20%), 105 (30%), 93 (30%), 91 (43%).

$C_{15}H_{24}O$ (220.3) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.59 H 10.91

2. Eluat: 110 mg 8b, farbloses Öl. — IR (CCl_4): 3610 (OH), 3530 (OH), 2970 (CH), 2930 (CH), 925 cm^{-1} (C=C). — NMR: siehe Tabelle. — MS (MAT 711, 70 eV): $m/e = 220.1822$ (2%, M^+), 187 (4%), 159 (5%), 147 (3%), 146 (5%), 145 (5%), 135 (10%), 134 (32%), 133 (61%), 131 (5%), 120 (11%), 119 (100%), 107 (17%), 105 (22%). MS (MAT CH-7, 70 eV): $m/e = 220$ (1%), 146 (16%), 145 (10%), 135 (14%), 134 (17%), 133 (66%), 119 (100%), 107 (19%), 105 (27%), 93 (31%), 91 (38%).

Gef. C 81.62 H 10.85