
Chem. Ber. 114, 2415 – 2422 (1981)Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 355¹⁾**Synthese von drei aus *Isocoma wrightii* isolierten Eudesman-Derivaten***Ferdinand Bohlmann* * und *Harald Kassner*Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 8. Dezember 1980

Ausgehend vom bekannten Monoketal **1** wurden die β -Cyperon-Derivate **11** – **13** synthetisiert. Die Einführung der Seitenkette an C-7 war nur über das 3β -Acyloxy-Derivat **7** möglich. Durch Umsetzung des entsprechenden Anions mit Schwefelkohlenstoff, Methylierung und Reaktion mit Lithium-dimethylcuprat wird das Isopropyliden-Derivat **9** erhalten, das nach Verseifung und Oxidation in den Naturstoff **11** umgewandelt werden kann. Die entsprechende 11-Desoxy-Verbindung **12** erhält man durch Reduktion des Ketons **10a** und anschließende Oxidation des erhaltenen Diols. Das 2α -Hydroxy-Derivat **13** wird über die Epoxidierung des entsprechenden Silylenolethers dargestellt.

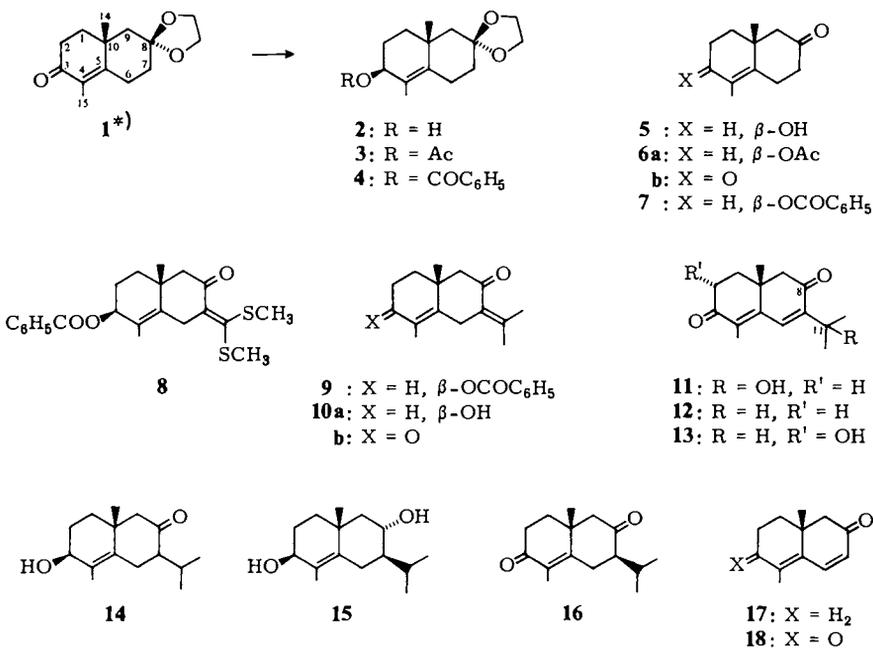
Naturally Occurring Terpene Derivatives, 355¹⁾**Synthesis of Three Eudesmane Derivatives Isolated from *Isocoma wrightii***

Starting with the known monoketal **1** the β -cyperone derivatives **11** – **13** were synthesized. Introduction of the C-7 side chain only was possible via the 3β -acyloxy derivative **7**. By the reaction of the corresponding anion with carbon disulfide followed by methylation and reaction with lithium dimethylcuprate the isopropylidene derivative **9** was obtained, which was transformed into the natural product **11** by saponification and oxidation. The corresponding 11-deoxy compound **12** was synthesized by reduction of the unsaturated ketone **10a** and oxidation of the diol obtained. The 2α -hydroxy derivative **13** was prepared via epoxidation of the corresponding silyl enol ether.

Aus *Isocoma wrightii* haben wir vor einiger Zeit die antibiotisch wirksamen β -Cyperon-Derivate **11** – **13** isoliert²⁾. Um die biologischen Eigenschaften eingehender studieren zu können, war für diese Diketone eine Synthese wünschenswert. Ein gut geeignetes Ausgangsmaterial sollte das bekannte Ketal **1**³⁾ sein. Die Einführung der Isopropyl-Gruppe an C-7 bereitete jedoch Schwierigkeiten. Versuche, **1** über das Diketal durch partielle Hydrolyse in das Monoketal mit freier Carbonylgruppe an C-8 zu verwandeln, waren erfolglos. Auch unter sehr milden Bedingungen erhält man nur das Diketon **6b**, was schon mit Luftsauerstoff sehr leicht zu **18** dehydriert wird. Alle Versuche, bei **6b** einen geeigneten Rest in guter Ausbeute an C-7 einzuführen, waren erfolglos. Wir haben daher **1** mit Lithiumalanat in **2** übergeführt. Die Ketalsspaltung war jedoch ebenfalls problematisch. Man erhielt überraschenderweise neben **17**, das offenbar durch Allylumlagerung, Wasserabspaltung und Isomerisierung gebildet wird, das Dike-

Chem. Ber. 114 (1981)

ton **18**, was erneut die leichte Dehydrierbarkeit erkennen läßt. Nur unter sehr milden Bedingungen (Eisessig/Wasser) erhält man in schlechter Ausbeute **5**. Um die unerwünschten Nebenreaktionen zu vermeiden, haben wir **2** in das Acetat **3** sowie in das Benzoat **4** übergeführt.



*) Zum besseren Vergleich der ¹H-NMR-Daten Gerüstbezeichnung wie bei **11**.

Die Hydrolyse zu **6a** bzw. **7** gelingt jetzt in guten Ausbeuten, wobei **7** für die weiteren Umsetzungen bevorzugt wurde, da es stabiler ist und bessere Ausbeuten liefert. Die Einführung eines geeigneten Restes gelingt nach Corey und Chen⁴⁾. Die Umsetzung von **7** mit Lithium-2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolat ergibt das gewünschte Anion, das mit Schwefelkohlenstoff nach anschließender Umsetzung mit Methylidiod in guten Ausbeuten **8** ergibt. Dieses liefert nach Reaktion mit Lithium-dimethylcuprat das Isopropylidenketon **9**, dessen alkalische Verseifung unter Luftausschluß zum Alkohol **10a** führt. Mit Mangandioxid erhält man in schlechter Ausbeute **11** sowie weitere Oxidationsprodukte. In guter Ausbeute wird **10a** mit Pyridiniumchlorochromat⁵⁾ in racemisches **11** übergeführt, dessen spektroskopische Daten mit denen des Naturstoffs übereinstimmen. **10b** bzw. **12** konnten auch mit anderen Oxidationsmitteln in keinem Falle beobachtet werden. Wir haben daher **10a** mit Lithium in flüssigem Ammoniak zum Diol **15** reduziert, dessen Stereochemie aus den ¹H-NMR-Daten folgt. Die partielle Reduktion zu **14** gelang nicht. Mit Pyridiniumchlorochromat erhält man aus **15** das Diketon **16**. Durch Rühren von **16** in Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure in Sauerstoffatmosphäre erfolgt in 93proz. Ausbeute Dehydrierung zum racemischen Diketon **12**, dessen spektroskopische Daten mit denen des Naturstoffs übereinstimmen.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von 2, 4, 5, 7-10a, 15-17 und 27, δ-Werte (Atombezeichnung wie in Formel 1)

H	2	4	5	7	8	9	10a	15	16	17	27
1α	1.36 ddd	1.46 ddd	1.46 ddd	1.56 ddd	1.56 ddd	1.53 ddd	1.44 ddd	1.38 ddd	1.95 ddd	1.52 ddd	} 1.5 m
1β	1.55 ddd	1.62 ddd	1.72 ddd	1.78 ddd	1.74 ddd	1.73 dd	1.68 ddd	1.16 ddd	1.81 ddd	1.62 ddd	
2α	1.90 dddd	2.03 dddd	1.70 m	1.90 ddd	2.06 dddd	2.05 dddd	1.92 dddd	2.18 dddd	2.49 dd	} 1.74 m	} 1.5 m
2β	1.62 dddd	1.85 dddd	1.90 m	2.04 ddd	1.90 dddd	1.88 dddd	1.70 dddd	1.54 m	2.54 dd		
3	4.04 dd	5.54 dd	4.08 dd	5.56 dd (br)	5.52 dd	5.52 dd	4.04 dd	4.04 dd	—	2.20 m	1.98 m
6α	2.51 ddd	2.58 ddd	2.83 m	2.91 m	3.87 d (br)	3.44 d (br)	3.37 d (br)	2.41 dd	3.02 dd	} 7.37 d	} 6.48 d
6β	2.18 ddd (br)	2.25 dd (br)	2.32 m	} 2.5-2.3 m	3.56 d (br)	3.20 d (br)	3.10 d (br)	1.65 dd	2.35 dd		
7α	1.45 ddd	1.50 ddd	2.41 m		} 2.5-2.3 m	—	—	—	1.91 m	2.25 m	} 5.85 d
7β	1.83 dddd	1.83 dddd	2.45 m	—		—	—	—	—	—	
8β	—	—	—	—	—	—	—	3.80 ddd	—	—	—
9α	1.49 d	1.55 d	2.11 dd	2.15 dd	2.34 d	2.24 d	2.20 d	1.21 ddd	} 2.39 s (br)	2.28 d (br)	2.65 d
9β	1.61 dd	1.65 dd	2.36 d (br)	2.43 d (br)	2.45 d	2.40 d (br)	2.34 d	1.79 dd		2.37 d (br)	2.37 d (br)
11	—	—	—	—	—	—	—	1.77 m	2.25 m	—	—
12	—	—	—	—	—	1.89 s	1.80 s	0.89 d	1.01 d	—	—
13	—	—	—	—	—	2.15 s	2.13 t	0.99 d	0.97 d	—	—
14	1.23 s	1.29 s	1.10 s	1.16 d	1.19 s	1.19 s	1.13 s	1.11 s	1.23 s	1.12 s	1.10 s
15	1.75 s	1.68 s	1.84 s	1.78 s	1.76 s	1.73 s	1.80 s	1.74 s	1.86 d	1.86 s	1.43 s

C₆H₅CO 7.43 m (2H), 7.54 m (1H), 8.05 m (2H); 2 und 4: Ketal 4.00 m; 8: SCH₃ 2.43 s, 2.44 s.

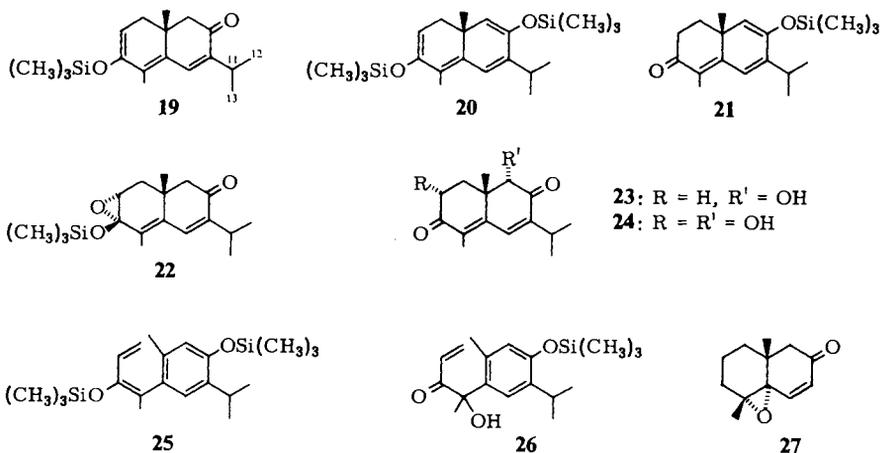
J (Hz): 2 und 4: 1α,1β = 13.5; 1α,2α = 3-4; 1α,2β = 11-13; 1β,2α = 3; 1β,2β = 6-7; 2α,2β = 13; 2α,3α = 6; 2β,3α = 8; 6α,6β = 14.5; 6α,7α = 4.5; 6α,7β = 3; 6β,7α = 14.5; 6β,7β = 4; 6,15 - 1.5; 7α,7β - 13; 7β,9β = 3; 9α,9β = 13.5; 5 und 7: 1α,1β = 13.5; 1α,2β = 9; 1α,2α = 1β,2α = 3; 1β,2β = 9; 2α,2β = 14; 2α,3α = 4.5; 2β,3α = 4.5; 2β,3β = 14; (7; 9,14 = 0.5 Hz); 8-10a: 1α,1β = 13.5; 1α,2β = 10; 1α,2α = 1β,2α = 3.5; 1β,2β = 8; 2α,2β = 13.5; 2α,3α = 5.5; 2β,3α = 7; 6α,6β = 18.5; 9α,9β = 16; 15: 1α,1β = 14; 1α,2α = 2.5; 1α,2β = 13; 1β,2α = 3; 1β,2β = 6.5; 2α,2β = 14; 6α,6β = 14.5; 6α,7α = 3.5; 6β,7α = 13; 9α,9β = 12; 16: 1α,1β = 13; 1α,2α = 5.5; 1α,2β = 13; 1β,2α = 4.5; 1β,2β = 5.5; 2α,2β = 13; 6α,6β = 13; 6α,7α = 4.5; 6β,7α = 13; 17: 1α,1β = 13; 1α,2α = 5; 1α,2β = 13; 1β,2α = 3.5; 6,7 = 10; 9α,9β = 15; 27: 6,7 = 10; 7,9 = 1; 9α,9β = 16.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von 18 – 21 und 23 – 26, δ-Werte (Atombezeichnung wie in 1)

H	18	19	20	21	23	24	25	26
1α	2.07 ddd	} 2.02 m	2.43 m	2.05 ddd	2.65 m	2.53 dd	} 5.26 dd	} 6.47 dd
1β	1.87 ddd		1.80 ddd	1.57 m	1.98 dd	} 4.85 dd		
2α	2.58 ddd	} 5.19 dd	} 4.82 dd	} 2.54 m	} 2.65 m		} 4.46 dd	} 6.00 dd
2β	2.65 ddd							
6	7.47 d	7.20 s	6.27 s	6.33 s	7.23 s	7.18 s	6.80 s	7.32 s
7	6.19 d (br)	2.24 d (br)	4.72 s	4.96 s	3.64 s	3.65 s	3.57 s	6.52 s
9α	2.43 dd	2.40 d	3.04 qq (br)	2.83 qq (br)	3.01 qq (br)	3.02 qq (br)	3.16 qq (br)	3.22 qq (br)
9β	2.53 d (br)	3.04 qq (br)	1.11 d	1.15 d	1.17 d	1.17 d	1.16 d	1.23 d
11	—	1.12 d	1.08 d	1.11 d	1.14 d	1.14 d	2.09 s	1.20 d
12	—	0.24 s	0.80 s	1.20 s	1.21 s	1.31 s	2.09 s	2.06 s
13	—	1.97 s	1.83 s (br)	1.87 s	2.00 s	2.05 s	1.94 s	1.72 s

J(Hz): 18; 1α,1β = 13; 1α,2α = 5,5; 1α,2β = 13; 1β,2α = 2,5; 1β,2β = 5; 2α,2β = 13; 6,7 = 10; 7,9β = 9,14 = 1; 9α,9β = 16; 19; 1,2 = 7; 1',2 = 2,5; 9α,9β = 15; 11,12 = 11,13 = 7; 20; 1,2 = 6,5; 1',2 = 2,5; 11,12 = 11,13 = 7; 21; 1α,1β = 13; 1α,2α = 6,5; 1β,2β = 2,5; 1α,2β = 13; 1β,2α = 5,5; 11,12 = 11,13 = 7; 23; 11,12 = 11,13 = 7; 24; 1α,1β = 13; 1β,2β = 6; 11,12 = 11,13 = 7; 25; 1,1' = 2; 1',2 = 17; 1c,2 = 10,5; 11,12 = 14,13 = 7; 26; 1,1' = 2; 1',2 = 17; 1c,2 = 10; 11,12 = 11,13 = 7.

Zur Darstellung von **13** mußte ein Weg zur regiospezifischen Einführung einer 2 α -OH-Gruppe gesucht werden. Wenn es gelänge, **12** selektiv in den Silylenolether **19** zu überführen, sollte die Epoxidierung bevorzugt das α -Epoxid **22** liefern, dessen Spaltung **13** ergeben müßte. Leider läßt sich jedoch trotz Variation der Versuchsbedingungen **12** nicht selektiv in **19** überführen. Man erhält nach Umsetzung von **12** mit Lithium-diisopropylamid und Chlortrimethylsilan nach anschließender Epoxidierung und Spaltung mit Triethylammoniumfluorid ein Gemisch von **13**, **23**, **24** und **26**, was offensichtlich darauf zurückzuführen ist, daß primär das Gemisch der Silylenolether **19**, **20**, **21** und **25** gebildet wird, wobei **25** durch eine electrocycliche Reaktion sekundär aus **20** entstehen dürfte.



Bei unvollständiger Umsetzung von **12** erhält man ebenfalls **19** und **21**, die sich jedoch nicht rein darstellen lassen, da sie bereits bei der Dünnschichtchromatographie gespalten werden. Auch bei der Umsetzung des Anions von **12** mit Molybdänperoxid-Hexamethylphosphorsäuretriimid-Pyridin-Komplex⁶⁾ erhält man bei unvollständiger Umsetzung ein Gemisch von **13** und **23**. Das racemische Diketon **12** stimmt in allen spektroskopischen Daten mit dem Naturstoff überein.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian XL 100, Bruker WH 270 und WH 400, CDCl₃, TMS als innerer Standard. – IR: Beckman IR 9, CCl₄. – UV: Varian Cary 118, Et₂O. – MS: Varian MAT 711, Direkteinlaß, 70 eV. – C, H-Analysen: Hewlett-Packard-C, H, N-Analyser. – Säulenchromatographie (SC): SiO₂, Akt.-St. II. – Dünnschichtchromatographie (DC): SiO₂.

3,4,6,7,8,8a-Hexahydro-5,8a β -dimethylspiro[naphthalin-2(1H),2'-[1,3]dioxolan]-6 β -ol (2): 5.0 g (21.2 mmol) 6,6-Ethylendioxy-1,10-dimethyl-1(9)-octalin-2-on (**1**)³⁾ in 200 ml absol. Ether gab man bei 0 °C zu 850 mg LiAlH₄ in 200 ml absol. Ether. Nach 4 h Rühren bei 0 °C wurde mit Eiswasser zersetzt und ausgeethert. Der Eindampfrückstand ergab 4.94 g **2** (98%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 61 °C. – IR (cm⁻¹): OH 3620. – ¹H-NMR: s. Tab. 1. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 238 (M⁺, 50), 220 (M – H₂O, 8), 205 (220 – CH₃, 6), 86 (100).

C₁₄H₂₂O₃ (238.3) Ber. C 70.56 H 9.30 Gef. C 70.63 H 9.21

5.0 mmol **2** in 15 ml Methanol, 1 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure wurden 2 h zum Sieden erhitzt. Nach SC (Ether/Petrolether, 1:1) erhielt man neben **18** (5%) in 75proz. Ausb. **17**, farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 78 °C. – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.80 H 9.23

6β-Benzoyloxy-3,4,6,7,8,8a-hexahydro-5,8aβ-dimethylspiro[naphthalin-2(1H),2'-[1,3]dioxolan] (**4**): 4.5 g **2** (19.0 mmol) in 25 ml absol. Pyridin versetzte man bei 0 °C mit 3 ml (26.0 mmol) Benzoylchlorid und goß nach 4 h Rühren auf Eis. Man nahm in Ether auf und destillierte den Eindampfrückstand i. Vak., Sdp. 130 °C/0.02 Torr (Luftbadtemp.). Ausb. 4.9 g (76%). Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 87 °C. – IR (cm⁻¹): PhCO₂R 1730, 1720, 1270. – ¹H-NMR: s. Tab. 1. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 342 (M⁺, 5), 105 (C₆H₅CO⁺, 100).

C₂₂H₂₆O₄ (342.4) Ber. C 73.66 H 7.65 Gef. C 73.40 H 7.37

Analog wurde aus **2** das Acetat **3** dargestellt, Ausb. 77%, farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 5.20 (t, 6-H, *J* = 6.5 Hz), 1.21 (s, 8a-CH₃), 1.57 (d, 5-CH₃, *J* = 1.0 Hz), 1.96 (s, OAc), 3.85 (m, Ketal).

6β-Benzoyloxy-3,4,6,7,8,8a-hexahydro-5,8aβ-dimethyl-2(1H)-naphthalinon (**7**): 2.0 g **4** (5.8 mmol) rührte man 2 Tage unter N₂ bei 20 °C in 150 ml Eisessig, 10 ml Wasser und 5 ml Methanol. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf, wusch mit Na₂CO₃-Lösung neutral und reinigte den Eindampfrückstand durch SC (Ether/Petrolether, 1:1). Ausb. 1.62 g (93%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 115 °C. – IR (cm⁻¹): PhCO₂R, C=O 1720, Aromat 1605. – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₉H₂₂O₃ (298.3) Ber. C 76.48 H 7.43 Gef. C 76.65 H 7.50

Analog erhielt man aus **3** das Aceta: **6a** (89%), farblose Kristalle, Schmp. 46 °C. – ¹H-NMR: δ = 5.20 (t, 6-H, *J* = 6.5 Hz), 1.11 (s, 8a-CH₃), 1.69 (brs, 5-CH₃), 2.00 (s, OAc).

100 mg **7** rührte man 3 h mit 5 ml 10proz. methanolischer KOH. Nach DC (Ether/Petrolether, 1:1) erhielt man 54 mg **5** (83%), farbloses Öl. – IR (cm⁻¹): OH 3610, C=O 1710. – MS: *m/e* (rel. Int.): 194 (M⁺, 100), 179 (M – CH₃, 45), 161 (179 – H₂O, 12).

5.0 mmol **4** in 15 ml Methanol, 1 ml Wasser und 1 ml konz. Salzsäure wurden 2 h zum Sieden erhitzt. Man erhielt nach DC (Ether/Petrolether, 1:1) **17** (70%), **18** (5%) und das 4α,5α-Epoxid **27** (5%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 84 °C. – IR (cm⁻¹): C=CC=O 1690. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 192 (M⁺, 62%), 177 (M – CH₃, 8), 164 (M – CO, 7), 149 (164 – CH₃, 54), 91 (C₇H₇⁺, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.34 Gef. C 74.82 H 8.60

6β-Benzoyloxy-3,4,6,7,8,8a-hexahydro-3-isopropyliden-5,8aβ-dimethyl-2(1H)-naphthalinon (**9**): 750 mg (3.4 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol wurden in 30 ml absol. Ether bei 0 °C unter N₂ mit 3.3 mmol Butyllithium versetzt. Anschließend gab man bei 24 °C 700 mg (9.2 mmol) CS₂ und 500 mg (1.7 mmol) **7** hinzu, versetzte nach 16 h Rühren mit 400 mg Methylidiod (2.8 mmol) und nach 5 h Rühren bei Raumtemp. mit Wasser, nahm in Ether auf und reinigte den Eindampfrückstand durch SC. Mit Ether/Petrolether (1:1) erhielt man 531 mg **8** (79%), gelbes Öl. – IR (cm⁻¹): PhCO₂R 1720, C=CC=O 1680. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 402 (M⁺, 0.4), 355 (M – SCH₃, 4.4), 105 (C₆H₅CO⁺, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1. – Zu einer frisch bereiteten Lösung von 190 mg Lithium-dimethylcuprat⁷⁾ (1.9 mmol) in 5 ml absol. Ether gab man unter N₂ bei –78 °C 280 mg **8** (0.70 mmol) in 2 ml absol. Ether. Nach 15 min zersetzte man mit Wasser und reinigte das Reaktionsprodukt durch SC (Ether/Petrolether, 1:1). Man erhielt 215 mg **9** (91%), farbloses Öl. – IR (cm⁻¹): PhCO₂R 1725, C=CC=O 1690. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 338 (M⁺, 1), 105 (C₆H₅CO⁺, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₂₂H₂₆O₃ (338.4) Ber. C 78.08 H 7.74 Gef. C 77.86 H 7.82

3,4,6,7,8,8a-Hexahydro-6 β -hydroxy-3-isopropyliden-5,8a β -dimethyl-2(1H)-naphthalinon (**10a**): 200 mg **9** rührte man unter Argon 6 h mit 10 ml 10proz. methanolischer KOH (0.2 ml H₂O enthaltend). Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf. Nach Eindampfen Ausb. 133 mg (96%), farbloses Öl. – IR (cm⁻¹): OH 3610, C=CC=O 1680. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 234 (M⁺, 68), 219 (M – CH₃, 16), 201 (219 – H₂O, 54), 123 (C₉H₁₅⁺, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₅H₂₂O₂ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46 Gef. C 77.09 H 9.35

11-Hydroxy-8-oxo- β -cyperon (3,4,4a,5-Tetrahydro-7-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1,4a-dimethyl-2,6-naphthalindion) (**11**)

a) 23 mg **10a** (0.10 mmol) rührte man 16 h in 2 ml Ether mit 230 mg MnO₂. Nach DC (Ether/Petrolether, 3:1) erhielt man 8.0 mg **11** (33%), farblose Kristalle, Schmp. 121 °C (Ether/Petrolether), IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C₁₅H₂₀O₃ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.28 H 8.21

b) 50 mg **10a** (0.20 mmol) rührte man in 2 ml CH₂Cl₂ 2 h bei Raumtemp. mit 69 mg Pyridinium-chlorochromat und 5 mg NaOAc unter N₂. Nach DC (Ether/Petrolether, 3:1) erhielt man 36 mg **11** (68%).

1,2,3,4,6,7,8,8a-Octahydro-3 β -isopropyl-5,8a β -dimethyl-2 α ,6 β -naphthalindiol (**15**): Zu 50 mg Lithium (7.0 mmol) in 30 ml flüss. NH₃ gab man innerhalb von 30 min 100 mg **10a** (0.40 mmol) in 0.2 ml Ethanol und 15 ml absol. Ether. Nach 30 min zersetzte man mit Wasser und reinigte das Reaktionsprodukt durch DC (Ether/Petrolether, 2:1). Ausb. 99 mg (97%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 173 °C. – IR (cm⁻¹, KBr): OH 3320. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 238 (M⁺, 2), 220 (M – H₂O, 8), 205 (220 – CH₃, 4), 177 (220 – CH(CH₃)₂, 14), 138 (C₁₀H₁₈, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₅H₂₆O₂ (238.4) Ber. C 75.58 H 11.00 Gef. C 75.51 H 11.08

1,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3 β -isopropyl-5,8a β -dimethyl-2,6-naphthalindion (**16**): 75 mg **15** (0.30 mmol) rührte man in 2 ml CH₂Cl₂ 5 h mit 203 mg Pyridiniumchlorochromat und 10 mg NaOAc. Ausb. 67 mg (91%), farblose Kristalle aus Ether/Petrolether, Schmp. 73 °C. – IR (cm⁻¹): C=O 1720, C=CC=O 1675. – MS: *m/e* (rel. Int.) = 234 (M⁺, 10), 219 (M – CH₃, 9), 192 (M – H₃CCH=CH₂, 18), 136 (C₁₀H₁₆⁺, 100). – ¹H-NMR: s. Tab. 1.

C₁₅H₂₂O₂ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46 Gef. C 77.12 H 9.43

8-Oxo- β -cyperon (3,4,4a,5-Tetrahydro-7-isopropyl-1,4a-dimethyl-2,6-naphthalindion) (**12**): 60 mg **16** (0.20 mmol) in 2 ml Methanol versetzte man mit 0.2 ml konz. Schwefelsäure und rührte unter O₂ 12 h bei Raumtemperatur. Nach Neutralisieren mit Na₂CO₃-Lösung nahm man in Ether auf und reinigte den Eindampfrückstand durch DC (Ether/Petrolether, 1:1). Ausb. 56 mg (93%), farblose Kristalle, Schmp. 85 °C (Ether/Petrolether); UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

C₁₅H₂₀O₂ (232.3) Ber. C 77.55 H 8.68 Gef. C 77.83 H 8.95

2 α -Hydroxy-8-oxo- β -cyperon (3,4,4a,5-Tetrahydro-3 α -hydroxy-7-isopropyl-1,4a β -dimethyl-2,6-naphthalindion) (**13**)

a) 50 mg **12** versetzte man bei –78 °C in 0.5 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan unter N₂ mit einer frisch bereiteten Lösung von Lithium-diisopropylamid (LDA) (0.40 mmol) in 5 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan. Nach 5 min Rühren gab man 54 mg (0.5 mmol) Chlortrimethylsilan zu, ließ auf Raumtemp. kommen und versetzte nach 40 min Rühren bei Raumtemp. mit 5 ml Petrolether. Der Eindampfrückstand der organischen Phase wurde ¹H-NMR-spektroskopisch analysiert (s. Tab. 2). Man erhielt ca. 13 mg **19** (20%), 4 mg **21** (14%) und ca. 25 mg **12**.

b) Der gleiche Ansatz in 1.5 ml 1,2-Dimethoxyethan und mit 1 mmol LDA ergab neben ca. 8 mg **19** (12%) und 7 mg **21** (11%) auch 17 mg **20** (21%) und 7 mg **25** (9%). Bei der Trennung durch DC trat weitgehende Hydrolyse der Silylenolether ein.

19: MS: m/e (rel. Int.) = 304 (M^+ , 26), 289 ($M - CH_3$, 16), 261 ($M - CH(CH_3)_2$, 12), 73 ($Si(CH_3)_3^+$, 100). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

20: MS: m/e (rel. Int.) = 376 (M^+ , 1), 361 ($M - CH_3$, 2), 319 ($M - CH(CH_3)_2$, 8), 73 ($Si(CH_3)_3^+$, 100). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

21: MS: m/e (rel. Int.) = 304 (M^+ , 6), 289 ($M - CH_3$, 38), 261 ($M - CH(CH_3)_2$, 32), 73 ($Si(CH_3)_3^+$, 100). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

25: MS: m/e (rel. Int.) = 376 (M^+ , 8), 361 ($M - CH_3$, 18), 319 ($361 - H_3CCH=CH_2$, 56), 73 ($Si(CH_3)_3^+$, 100). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

Für die Darstellung von **13** wurden die Rohprodukte der Ansätze a) bzw. b) in je 2 ml Petrolether bei $-15^\circ C$ zu 52 mg *m*-Chlorperbenzoesäure (0.30 mmol) in 5 ml Petrolether gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert, eingengt und in 4 ml CH_2Cl_2 mit 120 mg (1.0 mmol) Triethylammoniumfluorid 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man nahm in Ether auf, wusch neutral und trennte durch DC (Ether/Petrolether, 3:1). Aus a) erhielt man 13 mg **13** (24%), 11 mg **23** (21%) und 24 mg **12** (45%). Aus b) ca. 6 mg **13** (11%), 4 mg **23** (8%), 7 mg **24** (12%), 3 mg **26** (6%) und 14 mg **12**.

13: Farbloses Öl, UV-, IR- und 1H -NMR-Spektren übereinstimmend mit denen des Naturstoffs.

$C_{15}H_{20}O_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.65 H 8.01

23: Farbloses Öl. – IR (cm^{-1}): OH 3600, $C=CC=O$ 1670. – MS: m/e (rel. Int.) = 248 (M^+ , 30), 233 ($M - CH_3$, 10), 219 ($M - CHO$, 100), 205 ($M - CH(CH_3)_2$, 16). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

$C_{15}H_{20}O_3$ (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.65 H 7.87

24: Farbloses Öl. – IR (cm^{-1}): OH 3600, $C=CC=O$ 1670. – 1H -NMR: s. Tab. 2. – MS: m/e (rel. Int.) = 264 (M^+ , 8), 249 ($M - CH_3$, 4), 236 ($M - CO$, 30), 218 ($236 - H_2O$, 62), 203 ($218 - CH_3$, 52), 161 ($203 - H_3CCH=CH_2$, 62), 91 ($C_7H_7^+$, 100).

$C_{15}H_{20}O_4$ (264.3) Ber. C 68.16 H 7.63 Gef. C 68.29 H 7.45

26: Farbloses Öl. – IR (cm^{-1}): OH 3600, $C=CC=O$ 1690, Aromat 1610. – MS: m/e (rel. Int.) = 320 (M^+ , 1), 305 ($M - CH_3$, 3), 265 ($M - H_2C=CHCO$, 100). – 1H -NMR: s. Tab. 2.

c) *Umsetzung von 12 mit Molybdänperoxid-Komplex*: Zu 0.30 mmol LDA in 3 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan gab man bei $-78^\circ C$ 50 mg **12** (0.20 mmol) in 1 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan. Bei $-50^\circ C$ gab man 130 mg (0.30 mmol) MoO_5 -HMPT-Pyridin-Komplex⁸⁾ hinzu, rührte 30 min bei $-50^\circ C$, erwärmte anschließend auf $-15^\circ C$, zersetzte nach 15 min mit Wasser, nahm in Ether auf, wusch neutral und trennte den Eindampfrückstand durch DC (Ether/Petrolether, 3:1). Man erhielt 11 mg **13** (21%) und ca. 25 mg **12** sowie 9 mg **23** (17%).

1) 354. Mittell.: F. Bohlmann, W.-R. Abraham, R. M. King und H. Robinson, *Phytochemistry* **20** (im Druck) (1981).

2) F. Bohlmann und C. Zdero, *Phytochemistry* **16**, 1075 (1976).

3) R. K. Mathur und A. S. Rao, *Tetrahedron* **23**, 1259 (1967).

4) E. J. Corey und R. H. K. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3817.

5) E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

6) A. R. Pinder und W. D. Saunders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 282.

7) E. C. Ashby, J. J. Lin und J. J. Watking, *J. Org. Chem.* **42**, 1099 (1977).

8) E. Vedejs, D. A. Engler und J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **43**, 188 (1978).